



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Estudio de las propiedades ópticas de complejos de Au(I) con elementos del grupo 14
Autor/es
Raquel Echeverría Sádaba
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico



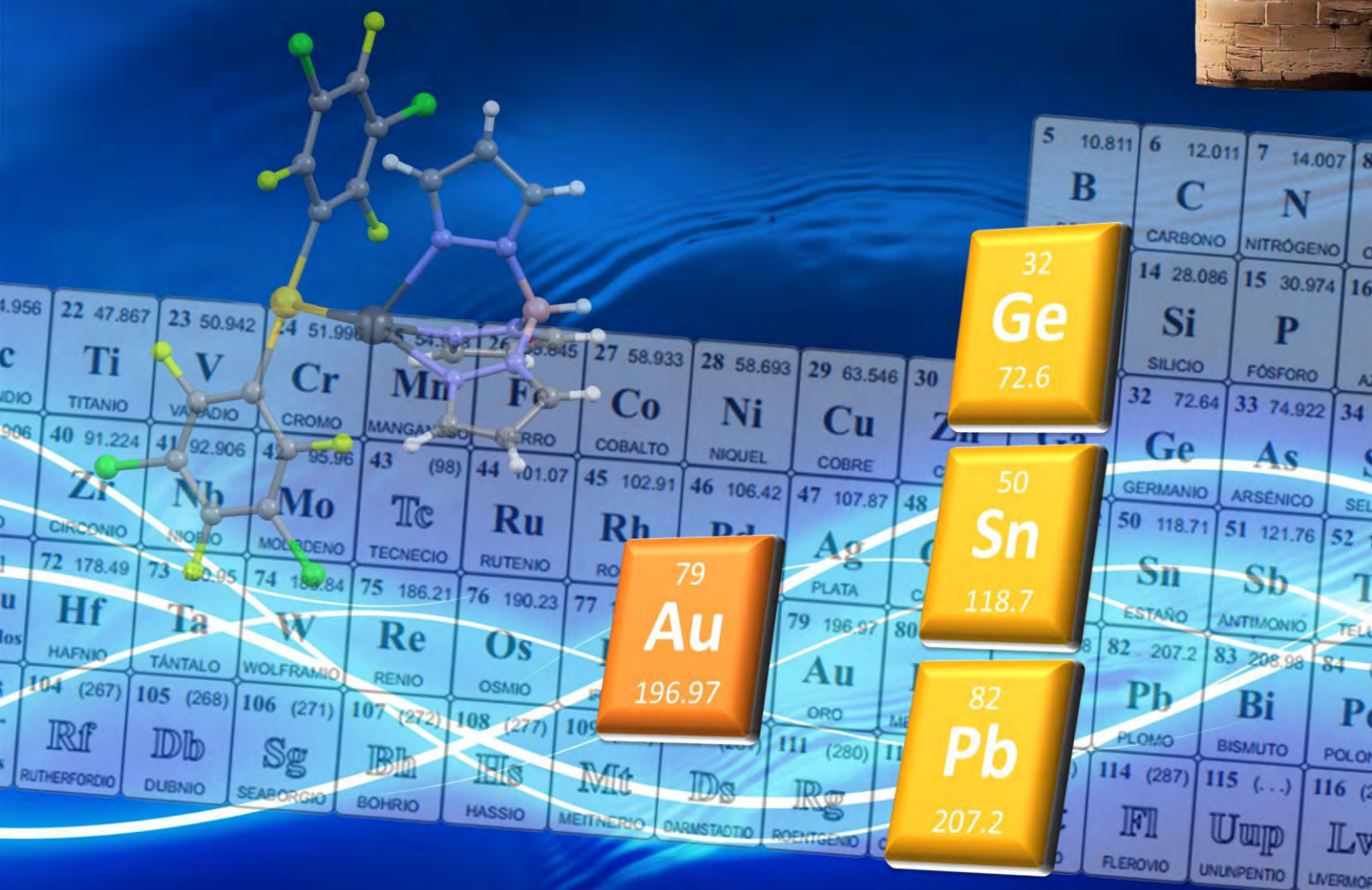
Estudio de las propiedades ópticas de complejos de Au(I) con elementos del grupo 14, tesis doctoral

de Raquel Echeverría Sádaba, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia

Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE COMPLEJOS DE Au(I) CON ELEMENTOS DEL GRUPO 14

Tesis Doctoral



Raquel Echeverría Sádaba



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

***ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE
COMPUESTOS DE ORO(I) CON ELEMENTOS
DEL GRUPO 14***

Memoria presentada en el Departamento de Química
de la Universidad de La Rioja para optar al
Grado de Doctor en Química
por la Licenciada

Raquel Echeverría Sádaba

JOSÉ M^a LÓPEZ DE LUZURIAGA FERNÁNDEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja, y

MIGUEL MONGE OROZ, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “*Estudio de las propiedades ópticas de compuestos de oro(I) con elementos del grupo 14*”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección por la Licenciada Raquel Echeverría Sádaba y autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

Logroño, Febrero de 2016

Prof. Dr. José M^a López de Luzuriaga

Dr. Miguel Monge Oroz

*El éxito es la habilidad
de ir de fracaso en fracaso
sin perder el entusiasmo.*

Winston Churchill

ÍNDICE

Abreviaturas.....	7
Resumen	9

I. INTRODUCCIÓN

1. Introducción.....	11
2. Bibliografía.....	26

II. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Capítulo 1: Síntesis y caracterización de derivados heterometálicos de Au(I) y Ge(II)	31
1.1. Introducción.....	33
1.2. Síntesis y caracterización de los derivados $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$ (L = PMe_3 (1); L = PMe_2Ph (2); L = PMePh_2 (3); L = PPh_3 (4); L = $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (5); L = $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (6)) y $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (7).....	36
1.3. Estudio de las estructuras cristalinas de los derivados $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$ (L = PMe_3 (1); L = PMe_2Ph (2); L = PMePh_2 (3); L = $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (5); L = $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (6))	40
1.4. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$ (L = PMe_3 (1); L = PMe_2Ph (2); L = PMePh_2 (3); L = PPh_3 (4); L = $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (5); L = $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (6)) y $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (7).....	46
1.5. Estudio teórico de los derivados $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$	59
1.6. Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas del complejo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (8)	70
1.6.1. Estudio de las propiedades ópticas del complejo 8	75
1.6.2. Estudio teórico a nivel DFT del derivado 8	78
1.7. Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de los derivados estabilizados con bis(difenilfosfino)metano (dppm), bis(difenilfosfino)benzeno (dppb) y bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina (TRIPHOS)	83

1.7.1. Síntesis y caracterización de los complejos [Au ₂ (dppm) ₂][Au(GeCl ₃) ₃ (GeCl ₂ (tht))] (9) y [Au ₂ (GeCl ₃) ₂ (dppm) ₂] (10).....	83
1.7.1.1. Estudio de las propiedades ópticas.....	88
1.7.2. Síntesis y caracterización de los derivados [Au ₂ Cl(GeCl ₃)(dppb)] (11) y [Au(dppb) ₂][Au(GeCl ₃) ₂](12).....	92
1.7.2.1. Estudio de las propiedades ópticas.....	96
1.7.3. Síntesis y Caracterización del derivado [Au(GeCl ₃)(TRIPHOS)] (13) .	101
1.7.3.1. Estudio de las propiedades ópticas.....	103
1.8. Bibliografía.....	106

Capítulo 2: Síntesis y caracterización de derivados heterometálicos de Au(I) y Sn(II).....109

2.1. Introducción.....	111
2.2. Síntesis y caracterización de los derivados [Au(SnCl ₃)L ₃] (L = PMe ₃ (14); L = PMe ₂ Ph (15); L = PMePh ₂ (16); L = PPh ₃ (17); L = P(<i>p</i> -tol) ₃ (18); L = P(<i>m</i> -tol) ₃ (19)) y [Au(SnCl ₃)(P(<i>o</i> -tol) ₃) ₂] (20).....	113
2.3. Estudio de las estructuras cristalinas de los derivados [Au(SnCl ₃)L ₃] (L = PMe ₃ (14); L = PMe ₂ Ph (15); L = PMePh ₂ (16); L = PPh ₃ (17).....	117
2.4. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados [Au(SnCl ₃)L ₃] (L = PMe ₃ (14); L = PMe ₂ Ph (15); L = PMePh ₂ (16); L = PPh ₃ (17); L = P(<i>p</i> -tol) ₃ (18); L = P(<i>m</i> -tol) ₃ (19)) y [Au(SnCl ₃)(P(<i>o</i> -tol) ₃) ₂] (20).....	120
2.5. Estudio teórico de los derivados [Au(SnCl ₃)L ₃].....	130
2.6. Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas del complejo [Au(SnCl ₃) ₂ (PPh ₂ pyH)(PPh ₂ py)] (21).....	141
2.6.1. Estudio de las propiedades ópticas del complejo [Au(SnCl ₃) ₂ (PPh ₂ pyH)(PPh ₂ py)] (21).....	144
2.7. Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de los derivados estabilizados con difosfinas.....	147
2.7.1. Estudio de las propiedades ópticas.....	148
2.8. Bibliografía.....	152

Capítulo 3: Síntesis y caracterización de derivados heterometálicos de Au(I) y Pb(II)	155
3.1. Introducción.....	157
3.2. Síntesis de derivados heterometálicos de Au(I) y Pb(II) empleando como precursor la sal $[Pb\{HB(pz)_3\}]Cl$	163
3.2.1. Síntesis y caracterización de los derivados de estequiometría $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25), $o-C_6BrF_4^-$ (26), $p-C_6BrF_4^-$ (27), $o-C_6F_4I^-$ (28), $p-C_6F_4I^-$ (29)).....	163
3.2.2. Estructuras cristalinas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25), $p-C_6BrF_4^-$ (27)).....	168
3.2.3. Estudio teórico de la interacción $Pb(II)\cdots Au(I)$ presente en los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25)).....	179
○ <i>Estudio de la energía de una interacción $Au(I)\cdots Pb(II)$ pura</i>	180
○ <i>Estudio de la energía de una interacción $Au(I)\cdots Pb(II)$ reforzada por interacciones secundarias $Pb(II)\cdots F$</i>	188
3.2.4. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25), $o-C_6BrF_4^-$ (26), $p-C_6BrF_4^-$ (27), $o-C_6F_4I^-$ (28), $p-C_6F_4I^-$ (29)).....	192
○ <i>Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25)).</i>	192
○ <i>Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = o-C_6BrF_4^-$ (26), $p-C_6BrF_4^-$ (27), $o-C_6F_4I^-$ (28), $p-C_6F_4I^-$ (29)).</i>	198
3.2.5. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas.....	205
3.3. Síntesis de derivados heterometálicos de Au(I) y Pb(II) estabilizados con ligandos nitrógeno-dadores	217
3.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados de estequiometría $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (30), $C_6Cl_2F_3$ (31), C_6Cl_5 (32) y $L-L = 1,10$ -phen, $R = C_6F_5$ (33), $C_6Cl_2F_3$ (34), C_6Cl_5 (35)) y $[Pb(Au(C_6F_5)Cl)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (36).....	218
3.3.2. Estructuras cristalinas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (30), $C_6Cl_2F_3$ (31) y $L-L = 1,10$ -phen, $R = C_6F_5$ (33), $C_6Cl_2F_3$ (34), C_6Cl_5 (35)) y $[Pb(Au(C_6F_5)Cl)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (36).....	224

3.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ (L-L = 2,2'-bipy, R = C_6F_5 (30), $C_6Cl_2F_3$ (31), C_6Cl_5 (32) y L-L = 1,10-phen, R = C_6F_5 (33), $C_6Cl_2F_3$ (34), C_6Cl_5 (35)).....	229
○ <i>Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ (L-L = 2,2'-bipy, R = C_6F_5 (30), $C_6Cl_2F_3$ (31), C_6Cl_5 (32)).</i>	229
○ <i>Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ (L-L = 1,10-phen, R = C_6F_5 (33), $C_6Cl_2F_3$ (34), C_6Cl_5 (35))</i>	238
3.3.4. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas.....	249
3.4. Síntesis de derivados heterometálicos de Au(I) y Pb(II) empleando $Pb(2-Spy)_2$ (Spy = SC_5H_4N) como precursor	261
3.4.1. Síntesis y caracterización espectroscópica y estructural de los derivados de estequiometría $[Au_2PbR_2(2-Spy)_2]$ (R = C_6F_5 (37); R = $C_6Cl_2F_3$ (38); R = C_6Cl_5 (39)) y $[Au_2Pb(2-Spy)_4]$ (40)	261
3.4.2. Estudio de las propiedades ópticas	269
○ <i>Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Au_2PbR_2(2-Spy)_2]$ (R = C_6F_5 (37); R = 3,5-$C_6Cl_2F_3$ (38); R = C_6Cl_5 (39))</i>	269
○ Estudio de las propiedades ópticas del derivado $[Au_2Pb(2-Spy)_4]$ (40)	276
3.4.3. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT del compuesto $[Au_2Pb(2-Spy)_4]$ (40).....	280
3.5. Bibliografía.....	284

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. Técnicas estructurales y espectroscópicas empleadas para la caracterización de los nuevos derivados	291
2. Síntesis de productos de partida	295
3. Síntesis de nuevos productos	296
A. Compuestos con interacción Au(I) y Ge(II)	
3.1. Síntesis de $[Au(GeCl_3)(L)_3]$ (L = PMe_3 (1), PMe_2Ph (2), $PMePh_2$ (3), PPh_3 (4), L = $P(p-tol)_3$ (5), L = $P(m-tol)_3$ (6)) y $[Au(GeCl_3)(P(o-tol)_3)_2]$ (7).....	296

3.2.	Síntesis de $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (8).....	310
3.3.	Síntesis de $[\text{Au}_2\{\mu\text{-}1,2\text{-CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3(\text{GeCl}_2(\text{tht}))]$ (9).....	313
3.4.	Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{GeCl}_3)_2\{\mu\text{-}1,2\text{-CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}]$ (10).....	315
3.5.	Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{GeCl}_3)\{\mu\text{-}1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (11) y $[\text{Au}\{\mu\text{-}1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]$ (12).....	317
3.6.	Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{GeCl}_3)\{\text{TRIPHOS}\}]$ (13).....	321
B. Compuestos con interacción Au(I) y Sn(II)		
3.7.	Síntesis de $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{L})_3]$ (L = PMe_3 (14), PMe_2Ph (15), PMePh_2 (16), PPh_3 (17), L = $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (18), L = $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (19)) y $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (20).....	323
3.8.	Síntesis de $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{PyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (21).....	337
3.9.	Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2\{\mu\text{-}1,2\text{-CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}]$ (22).....	340
C. Compuestos con interacción Au(I) y Pb(II)		
3.10.	Síntesis de $[\text{AuPbR}_2\{\text{HB}(p\text{z})_3\}]$ (R = C_6F_5^- (23), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (24), C_6Cl_5^- (25), $o\text{-C}_6\text{BrF}_4^-$ (26), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4^-$ (27), $o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}^-$ (28), $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}^-$ (29)).....	342
3.11.	Síntesis de $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ (R = C_6F_5^- (30), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (31), C_6Cl_5^- (32)) ($2,2'\text{-bipy} = 2,2'\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$).....	356
3.12.	Síntesis de $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (R = C_6F_5^- (33), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (34), C_6Cl_5^- (35)) ($1,10\text{-phen} = 1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$).....	361
3.13.	Síntesis de $[\text{Pb}(\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5))_2(1,10\text{-phen})_2]$ (36).....	367
3.14.	Síntesis de $[\text{Au}_2\text{PbR}_2(2\text{-Spy})_2]$ (R = C_6F_5^- (37), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (38), C_6Cl_5^- (39)) ($2\text{-Spy} = 2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NS}$).....	369
3.15.	Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Pb}(2\text{-Spy})_4]$ (40).....	376
4.	Tablas de datos estructurales.....	378
5.	Detalles computacionales.....	426
6.	Bibliografía.....	428

IV. CONCLUSIONES

Conclusiones.....	433
-------------------	-----

ABREVIATURAS

Generales

bipy	bipiridina
dppb	1,2-bis(difenilfosfino)benceno
dppm	1,1- bis(difenilfosfino)metano
IR	Infrarrojo
L	Ligando neutro
M	Metal de transición
Me	Metilo
m-	meta
o-	orto
p-	para
Ph	Fenilo
phen	Fenantrolina
PPh₂py	Difenil-2-piridilfosfina
py	Piridina
pz	Pirazol
R	Arilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Sp_y	Piridina-2-tiolato
TGA	Análisis termogravimétricos (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
THF	Tetrahidrofurano
tht	Tetrahidrotiofeno
tol	Tolilo
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
X	Ligando aniónico
XPD	Difracción de rayos X de polvo (<i>X-Ray Powder Diffraction</i>)

En Infrarrojo

v	Vibración de tensión
d	débil
f	fuerte
m	medio

En Resonancia Magnética Nuclear

d	Doblete
----------	---------

J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
s	Singlete
t	Triplete

En Rayos X

Goof	Bondad de ajuste (<i>Goodness of Fit</i>)
ρ_e	Densidad electrónica
Refl.	Reflexiones

En Espectroscopía de masas

DCTB	1,1-diciano-4-tert-butilfenil-3-metilbutadieno
DIT	Ditranol
ESI	Ionización por Electrospray (<i>Electrospray Ionization</i>)
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
m/z	Masa/carga
TOF	Tiempo de vuelo (<i>Time of Flight</i>)

En Ultravioleta-visible y Luminiscencia

ϵ	Absortividad molar
IL	Intraligando (<i>Intraligand</i>)
λ_{abs}	Longitud de onda de absorción
λ_{em}	Longitud de onda de emisión
$\lambda_{exc/exc.}$	Longitud de onda de excitación
LLCT	Transferencia de Carga Ligando-Ligando (<i>Ligand to Ligand Charge Transfer</i>)
LMCT	Transferencia de Carga del Ligando al Metal (<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>)

MLCT	Transferencia de Carga del Metal al Ligando (<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>)	QR	Cuasi-relativista
S₀	Estado fundamental singlete	LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
S₁	Primer estado excitado singlete	MP2	<i>Second-order Moller-Plesset perturbation</i>
T₁	Primer estado excitado triplete	NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
τ	Tiempo de vida	NR	No relativista
<u>En Cálculos Teóricos</u>			
CC2	<i>Coupled-Cluster</i>	SOMO	Orbital molecular ocupado por un electrón de más alta energía (<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>)
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)	TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente en el Tiempo (<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
f	Fuerza del oscilador	SCS	<i>Spin - Component - Scaling</i>
FR	Completamente relativista (<i>Full Relativistic</i>)	VE	Electrones de valencia (<i>Valence electron</i>)
HF	Hartree - Fock		
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)		
ONIOM	<i>Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics</i>		

RESUMEN

La presente memoria está dedicada a la síntesis y caracterización de complejos heterometálicos de oro(I) con los elementos más pesados del grupo 14, germanio(II), estaño(II) y plomo(II). Además, mediante difracción de rayos X se han determinado las estructuras cristalinas de un gran número de complejos, confirmando la presencia de dichas interacciones intermetálicas. Por otro lado, se ha llevado a cabo un estudio experimental de las propiedades ópticas de los nuevos complejos y se han realizado cálculos teóricos que ayuden a la interpretación del origen de estas propiedades. Así, esta memoria se ha dividido en tres capítulos en función del elemento del grupo 14 empleado:

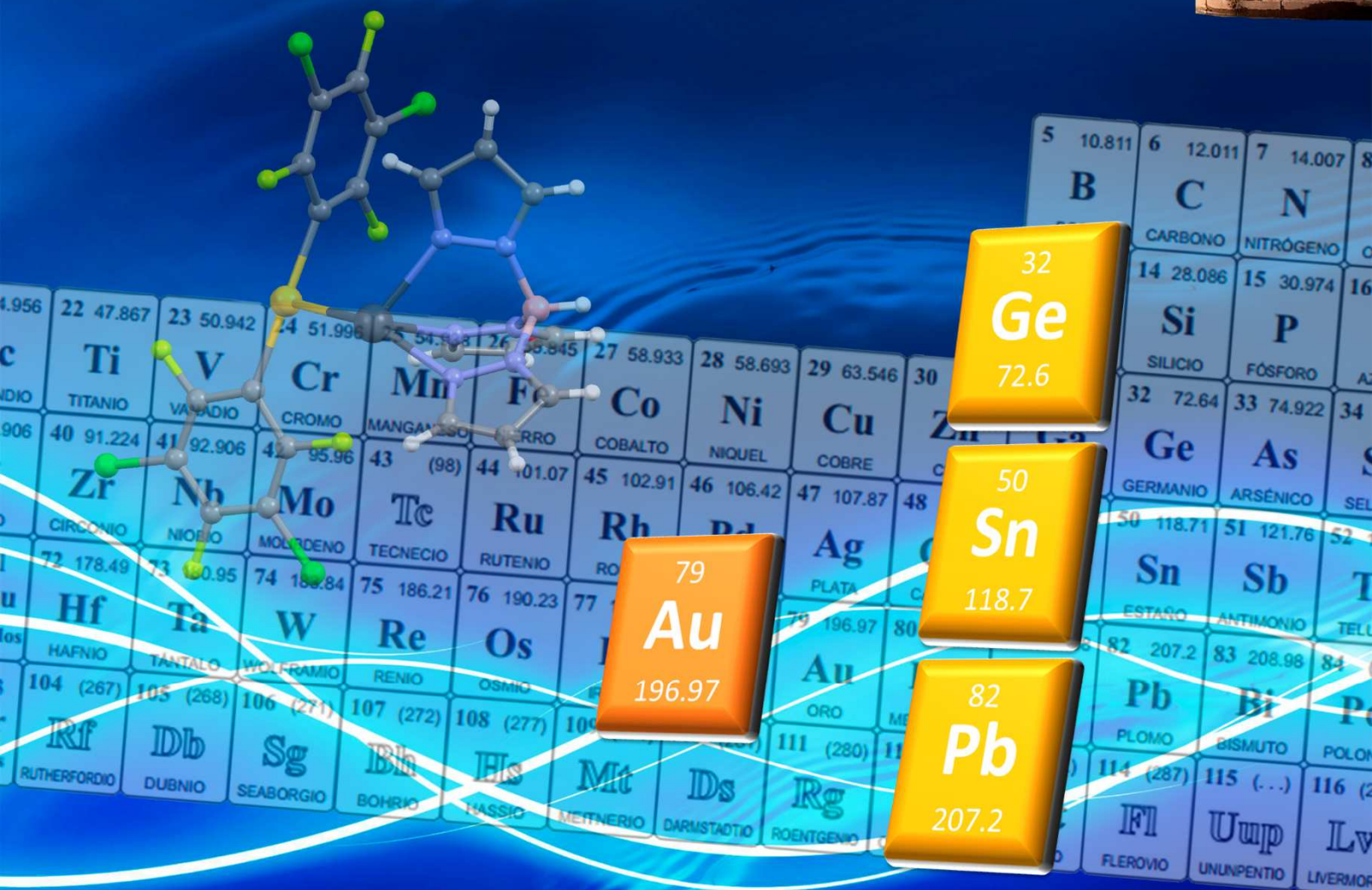
En el primer capítulo se aborda la síntesis de nuevos compuestos heterometálicos de Au(I) y Ge(II) obtenidos por reacciones de inserción oro-halógeno, y estabilizados con distintas fosfinas terciarias o difosfinas. Nuestro principal objetivo es el análisis de la influencia que tienen las distintas fosfinas tanto en la disposición estructural de los derivados como en las propiedades ópticas. Además, en algunos casos seleccionados, estos compuestos han sido objeto de un profundo estudio a nivel teórico, que nos ha permitido conocer el origen de la luminiscencia observada experimentalmente.

En el segundo capítulo de este trabajo se lleva a cabo la preparación de complejos análogos a los obtenidos en el apartado anterior, si bien utilizando en este caso estaño(II). Este estudio, de nuevo, pretende evaluar la influencia de los ligandos fosfina, pero además se analiza y compara la influencia del elemento del grupo 14 sobre las propiedades fotofísicas de los distintos derivados. Asimismo, en este apartado también se incluyen estudios teóricos que nos ayudan a entender la naturaleza de dichas propiedades.

El tercer y último capítulo de esta memoria se centra en la síntesis de nuevos compuestos heterometálicos con interacciones metalofílicas Au(I)···Pb(II) mediante reacciones de transmetalación, empleando el precursor bimetálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3, \text{C}_6\text{Cl}_5, \text{C}_6\text{BrF}_4, \text{C}_6\text{F}_4\text{I}$; $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$); o por reacciones de desplazamiento utilizando el precursor de oro(I) neutro $[\text{AuR}(\text{tht})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3, \text{C}_6\text{Cl}_5$). Este apartado, a su vez, se ha dividido en tres subcapítulos en función de la sal de plomo empleada: $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ ($\text{pz} = \text{pirazol}$), PbCl_2 o $\text{Pb}(\text{Spy})_2$ ($\text{Spy} = \text{piridina-2-tiolato}$). Así, la obtención de estos nuevos derivados nos ha permitido llevar a cabo un estudio teórico en el que se analiza la fortaleza de la interacción metalofílica Au(I)···Pb(II). Además, la variación de los diferentes grupos perhalofenilo coordinados al centro de

oro(I) con diferentes capacidades dadoras nos ha permitido analizar su influencia, tanto en la disposición estructural, como en las propiedades fotofísicas de los nuevos derivados. Asimismo, se ha realizado un estudio del comportamiento mecanocrómico que presentan algunos de estos derivados, junto con cálculos teóricos llevados a cabo en algunos casos, con objeto de conocer el origen de sus propiedades ópticas.

INTRODUCCIÓN



5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	15.999			
B	C	N	O							
	14	28.086	15	30.974	16	32.06	17	35.45		
	Si	P	S							
		32	72.64	33	74.922	34	78.9718			
		Ge	As							
			50	118.71	51	121.76	52	127.6		
			Sn	Sb	Te					
				82	207.2	83	208.98	84	208.98	
				Pb	Bi	Po				
					114	(287)	115	(...)	116	(2...)
					Fl	Uup	Lv			

Highlighted elements in the periodic table:

- 79 Au** (196.97)
- 32 Ge** (72.6)
- 50 Sn** (118.7)
- 82 Pb** (207.2)

1. Introducción.

En los últimos años, el oro ha experimentado una auténtica revolución, como lo demuestra el gran número de artículos dedicados a la química del oro y sus aplicaciones.^[1] De hecho, el oro ha pasado de ser la Bella Durmiente de los metales del final de la serie de transición, a uno de los metales de moda en la química y la tecnología, debido a varias características como, por ejemplo, la gran variedad de posibilidades sintéticas, por el creciente número de átomos que pueden mantener enlaces estables con él; la riqueza de las disposiciones estructurales, donde los contactos aurofílicos juegan un papel esencial y son considerados los responsables de interesantes propiedades; la facilidad para formar nanopartículas y la posibilidad de integrarlas en nanomateriales diseñados para aplicaciones concretas; o la gran revolución en catálisis homogénea desde los aportes iniciales de Utimoto y Teles^[2-4] en procesos de activación de enlaces múltiples.

A pesar de ello, una de las áreas menos exploradas en la química del oro es el estudio de complejos que exhiben interacciones oro-heterometal, para los cuales se acuñó el término “inorganometálicos”. El interés intrínseco en este tipo de derivados, surge del hecho, de que algunos de ellos son candidatos adecuados para aplicaciones en medicina, microelectrónica o catálisis.^[5-10]

En particular, los complejos de oro que presentan interacciones con elementos del grupo 14 están escasamente representados. De hecho, el número de compuestos completamente caracterizados, con los elementos más pesados de este grupo germanio, estaño y plomo es particularmente bajo. Por ejemplo, en el caso del plomo, hasta el inicio de esta Tesis Doctoral, sólo había un complejo publicado, por el grupo del profesor Fackler.^[11] En lo que se refiere a germanio(II) y estaño(II), en la actualidad hay unos pocos compuestos caracterizados estructuralmente, que contienen interacciones metálicas oro-elemento del grupo 14, concretamente 26 con germanio y 18 con estaño. Para la preparación de estos compuestos se han utilizado dos estrategias sintéticas generales: (1) reacción de haluros de oro(I) con aniones de sales de metales alcalinos del tipo $[MR_3]^-$ (M = Ge, Sn), o (2) la inserción de grupos MX_2 en el enlace Au-X (X= halógeno) en presencia de fosfinas terciarias. En ocasiones la variación de la fosfina puede determinar la estructura del complejo final.^[12]

El estudio de compuestos con enlace oro-germanio fue desarrollado fundamentalmente por el grupo del Profesor Schmidbaur, que publicó en 1995 la primera

Cuando se utiliza como ligando neutro una difosfina, como bis(difenilfosfino)metano (dppm) o bis(difenilfosfino)etano (dppe), se obtiene la especie iónica $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]_2$, en cuyo dicatión, las dos difosfinas están unidas a los dos átomos de oro y actúan como ligandos puente entre ellos, mientras el dianión está formado por dos fragmentos GeCl_3^- unidos a un átomo de oro de forma lineal. Dicho complejo, en disolución se descompone lentamente para dar el derivado $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3]$, cuyo dianión, en este caso, es un átomo de oro coordinado a tres átomos de germanio con una disposición estructural trigonal plana distorsionada, ya que uno de los ángulos Ge-Au-Ge es 153° , alcanzando casi una forma de “T”.^[14]

Con posterioridad, el grupo del Prof. Schmidbaur llevó a cabo el mismo tipo de reacción pero sustituyendo las fosfinas terciarias por un isocianuro.^[15] De esta manera se obtuvo el compuesto $[\text{Au}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]$, que cristaliza formando cadenas lineales poliméricas, basadas en interacciones aurofílicas débiles, siguiendo una secuencia de cargas de los fragmentos metálicos en forma $[+ - + -]$ (ver figura 2).

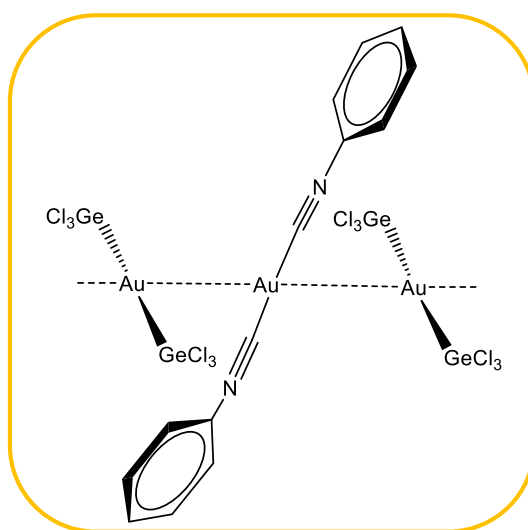
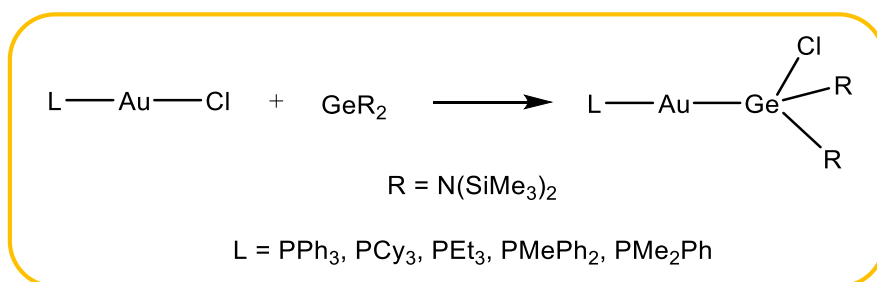


Figura 2. Representación esquemática del complejo $[\text{Au}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]$.

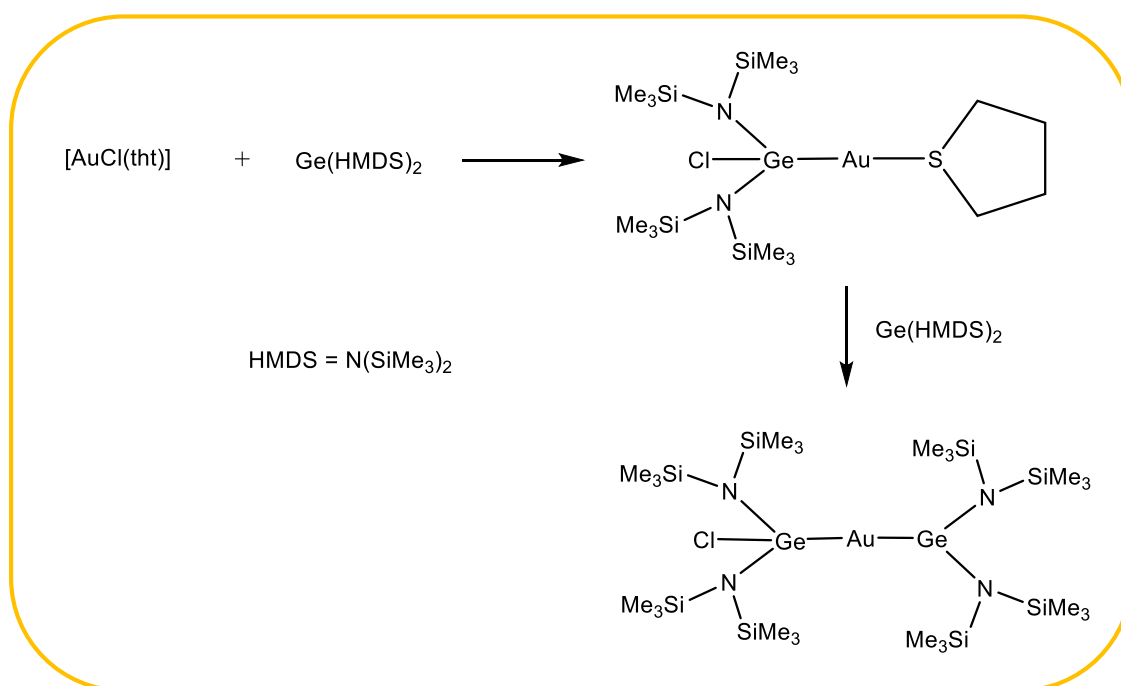
Como se ha podido observar, en ocasiones la distribución de cargas incumple la ley de Coulomb, por lo que en estos casos, la organización estructural no es consecuencia únicamente de las atracciones iónicas entre fragmentos cargados, sino de la presencia de interacciones secundarias como interacciones aurofílicas, enlaces de hidrógeno e incluso contactos entre átomos halógeno presentes en la unidad $[\text{GeCl}_3]^-$ y los átomos de oro de otra unidad, como es el caso del derivado $[(o\text{-tol})_3\text{P-Au-GeCl}_3]_2$.^[13]

Asimismo, al igual que ocurre con GeCl_2 , el germileno $\text{Ge}(\text{HMDS})_2$ ($\text{HMDS} = \text{hexametildisilazano } (\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$), se inserta en el enlace $\text{Au}-\text{Cl}$ de complejos del tipo $[\text{AuCl}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$),^[16] obteniéndose una serie de compuestos con propiedades y geometrías moleculares muy similares a los productos obtenidos con GeCl_2 (ver esquema 2). Sin embargo, el volumen estérico del germileno, en este caso impide la formación de interacciones intermoleculares aurofílicas entre las diferentes unidades mononucleares.



Esquema 2. Esquema de la reacción de inserción de diaminogermileno en el enlace $\text{Au}-\text{Cl}$ del precursor de oro $[\text{AuCl}(\text{L})]$.

De la misma manera, la reacción de dicho germileno ($\text{Ge}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$) con el precursor de oro $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ($\text{tht} = \text{tetrahidrotiofeno}$) conduce a la obtención del derivado $[\text{Au}[\text{GeCl}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{tht})]]$ ^[17] (ver esquema 3) en el que de nuevo se produce la inserción del bis(amiduro) de germanio en el enlace $\text{Au}-\text{Cl}$. No obstante, en este caso, al añadir un segundo equivalente del bis(trimetilsilil)amida de germanio se produce el desplazamiento del ligando débilmente coordinado tht , dando lugar a un compuesto con dos enlaces $\text{Au}-\text{Ge}$.



Esquema 3. Esquema de la reacción de inserción de diaminogermileno en el enlace Au-Cl del precursor de oro $[\text{AuCl}(\text{tht})]$.

En cuanto a las propiedades fotofísicas de estos compuestos, Schmidbaur y colaboradores ya señalaron en algunos de sus trabajos^[13,15] la intensa luminiscencia que muestran estos compuestos, a pesar de la ausencia de interacciones Au-Au en algunos de ellos, lo que parece indicar que tales características no son requeridas para que los compuestos posean propiedades luminiscentes. Sin embargo, no se ha realizado, hasta la fecha, ningún estudio de este tipo de derivados, ni en su grupo, ni en otros que trabajan en la química de oro o que no trabajando en este metal se dedican al estudio de la luminiscencia molecular.

Por otro lado, siguiendo una estrategia diferente, en 1996, Hellmann y colaboradores publicaron un derivado trinuclear que presenta una cadena lineal Ge-Au-Ge,^[18] con enlaces Au-Ge no soportados (ver figura 3). La estrategia consiste en hacer reaccionar triamidometalatos de elementos del grupo 14 (Ge, Sn) con dihalogenuros de oro como $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{AuBr}_2]$. La distancia Au-Ge es de 2.423 Å y se encuentra dentro de los valores obtenidos por Schmidbaur y colaboradores en los compuestos descritos anteriormente como $[(\text{PPh}_3)\text{AuGeCl}_3]$ y $[(\text{PPh}_3)_3\text{AuGeCl}_3]$ ($d(\text{Au-Ge}) = 2.406$ Å y 2.536 Å, respectivamente).

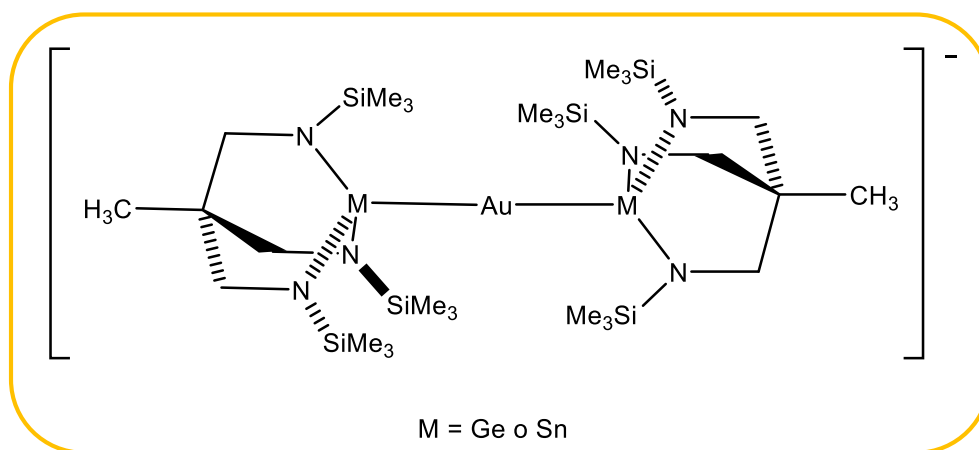


Figura 3. Representación esquemática del anión $[\{H_3CC(CH_2NSiMe_3)_3Ge\}_2Au]^-$.

Un grupo de reactivos que ha suscitado un gran interés en las últimas décadas, es el de los diaminometalenos del grupo 14 $:MR_2$ ($M = Ge, Sn$ y Pb), ya que pueden comportarse como bases de Lewis frente al metal de transición o pueden insertarse en el enlace metal de transición-halógeno o metal-alquilo.

Así, en 2005, Leung y colaboradores,^[19] publicaron un ejemplo en el que el átomo de germanio de un germavinilideno se inserta en un enlace Au-I (figura 4).

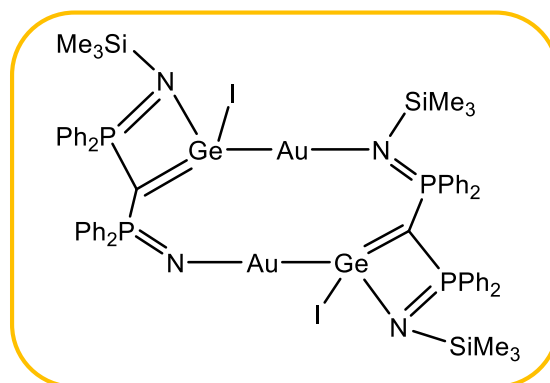


Figura 4. Representación esquemática del compuesto $[(Me_3SiN=PPh_2)_2C=Ge(Au)(I)]_2$.

Sin embargo, son más escasos los compuestos de oro con diaminogermilenos en los que el centro de germanio actúa como base de Lewis. Algunos ejemplos son el derivado $[Ge(AuI)\{N(SiMe_3)C(Ph)C(SiMe_3)(C_5H_4N)\}Cl]^{[20]}$ (figura 5, A), procedente de la reacción de $[Ge\{N(SiMe_3)C(Ph)C(SiMe_3)(C_5H_4N)\}Cl]$ con AuI , y el compuesto $[LGe(C\equiv CPh)AuC_6F_5]^{[21]}$ ($L = HC[C(Me)N-2,6-^iPr_2C_6H_3]_2$) (figura 5, B) formado por reacción de $LGeC\equiv CPh$ con $[Au(C_6F_5)(tht)]$.

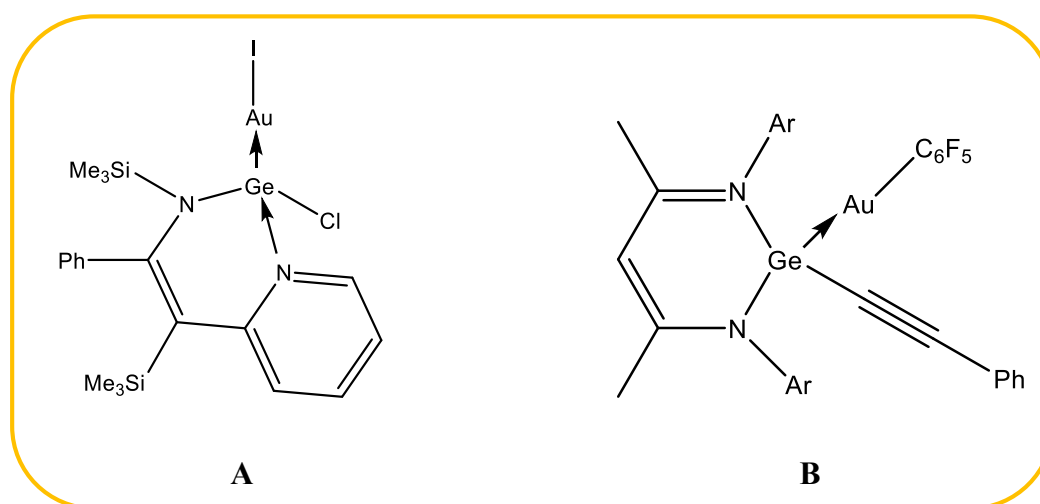
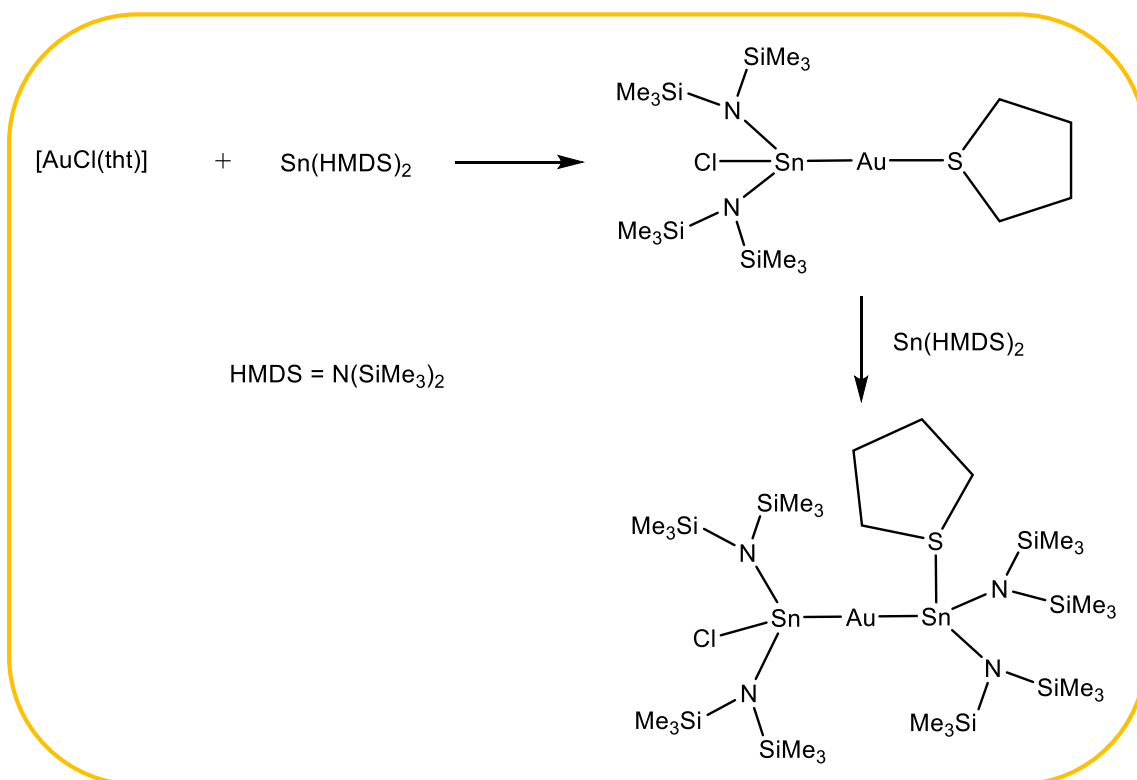


Figura 5. Representación esquemática de los derivados $[\text{Ge}(\text{AuI})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}\text{Cl}]$ (**A**) y $[\text{LGe}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{AuC}_6\text{F}_5]$ (**B**).

Por otro lado, la química de compuestos con interacción oro-estaño se ha desarrollado en menor medida que con germanio y, así, sólo se han caracterizado estructuralmente unos pocos compuestos, siendo algunos de ellos homólogos a los compuestos de oro y germanio, ya comentados.

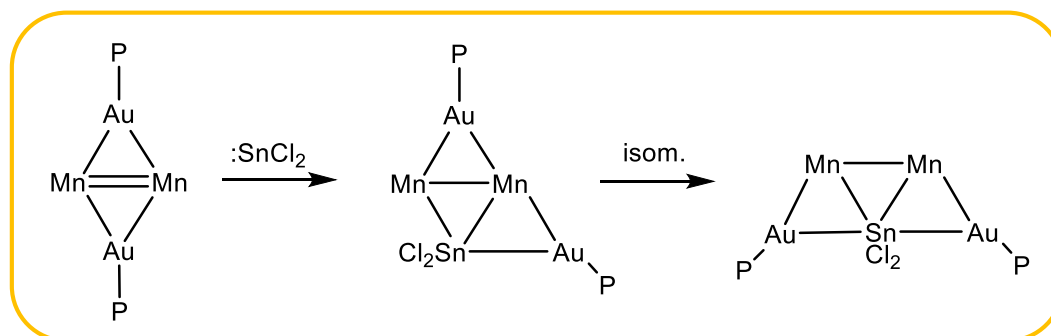
Así, ya tempranamente, en 1966, Dilts y colaboradores abordaron la síntesis del compuesto de estequiometría $[(\text{PPh}_3)_3\text{AuSnCl}_3]$,^[22] homólogo al descrito anteriormente con germanio, mediante la reacción de inserción del SnCl_2 en el enlace $\text{Au}-\text{Cl}$ del complejo $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Pero, fué en 1978, cuando Clegg^[23] publicó la primera estructura que demostró la existencia de un enlace $\text{Au}-\text{Sn}$ en el derivado $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{AuSnCl}_3]$, cuya distancia $\text{Au}-\text{Sn}$ es 2.881 Å.

De la misma manera que el SnCl_2 , el estanileno ($\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$) se inserta en el enlace $\text{Au}-\text{Cl}$ del precursor de oro $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, obteniéndose el derivado $[\text{Au}\{\text{SnCl}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\}(\text{tht})]$ ^[17] (ver esquema 4). No obstante, al añadir un segundo equivalente de ($\text{Sn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$) se produce la inserción en el enlace $\text{Au}-\text{S}$ manteniéndose el tht dentro de la estructura molecular, mientras que cuando se lleva a cabo esta misma reacción con germanio, el tht es desplazado, como se ha comentado anteriormente. Este comportamiento parece ser debido al mayor carácter metálico y volumen atómico del estaño con respecto al germanio, lo que le permite acomodar a más ligandos en su esfera de coordinación.



Esquema 4. Esquema de la reacción de inserción de diaminoestaniño en el enlace Au-Cl del precursor de oro [AuCl(tht)].

Otro ejemplo de reacción de inserción fue descrito por el Prof. Ruíz y colaboradores, los cuales presentan el primer ejemplo de un compuesto heterometálico pentanuclear que contiene estaño en el esqueleto metálico.^[24] De hecho, la formación del complejo $[\text{Au}_2\text{Mn}_2\text{SnCl}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}_2]$, se describe como una inserción de SnCl_2 en el enlace Au-Mn, seguida de una reorganización donde la segunda unidad AuPR_3^+ , actúa como puente entre el manganeso y el estaño. (esquema 5).



Esquema 5. Mecanismo de reacción para la formación del derivado $[\text{Mn}_2\text{Au}_2\text{SnCl}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}_2]$. En la primera etapa se produce la inserción de SnCl_2 en el enlace Mn-Au y a continuación una reorganización donde el segundo fragmento de oro actúa como puente entre el estaño y manganeso.

En la estructura de $[\text{Au}_2\text{Mn}_2\text{SnCl}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})\{\text{P}(p\text{-tol})_3\}_2]$ los cinco metales $\text{Au}_2\text{Mn}_2\text{Sn}$ se disponen prácticamente en el mismo plano, formando dos triángulos (Mn_2Sn o MnAuSn) en los que el estaño es el vértice común. El ligando difosfina (dppm) actúa como puente entre los átomos de manganeso situándose perpendicular a este plano, y tres carbonilos completan un entorno octaédrico distorsionado alrededor de cada manganeso. Los átomos de cloro están enlazados al estaño en un plano perpendicular al plano de los metales.

Por otro lado, Laguna y colaboradores,^[25] caracterizaron una serie de complejos con interacciones oro-estaño en los que el oro presenta distintos estados de oxidación. Entre otros, describieron el primer compuesto que exhibe una cadena lineal Sn-Au-Au-Sn en la cual, el oro presenta estado de oxidación formal de +2 (figura 6).

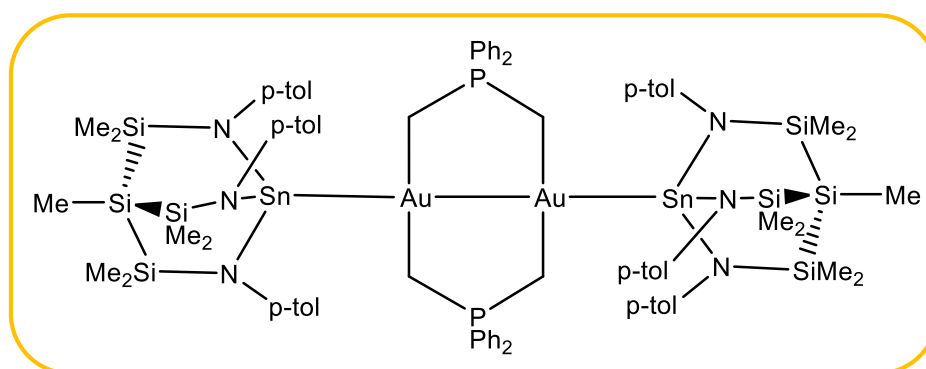


Figura 6. Representación esquemática de la especie $[(\text{MeSi}\{\text{Me}_2\text{SiN}(p\text{-tol})\}_3\text{Sn})_2\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2]$.

Por otra parte, el Prof. Maron y colaboradores describieron una nueva interacción Au-Sn ,^[26] que evidencia un modo de coordinación alternativo, en el cual el estaño se comporta como un ligando σ -aceptor hacia el metal de transición, en este caso, el oro, que se comporta como base de Lewis (ver figura 7). En este derivado, el centro de estaño adopta una geometría bipiramidal trigonal algo distorsionada, y el oro muestra una disposición plano cuadrada, cuando normalmente los compuestos tetracoordinados de oro(I) presentan una disposición estructural tetraédrica.

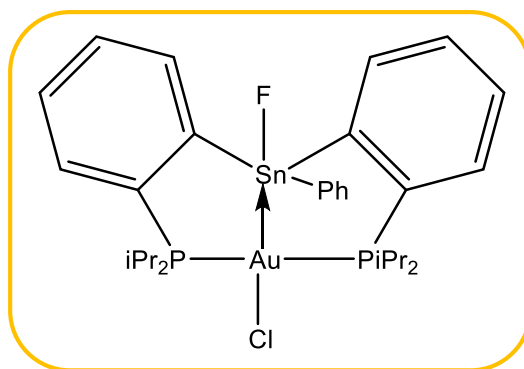


Figura 7. Representación esquemática de la especie $[o\text{-}\{(i\text{Pr}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{Sn(Ph)FAuCl}]$.

Otro grupo de compuestos con interacciones Au-Sn son los clusters descritos por Mingos y colaboradores. Un ejemplo es el compuesto $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7(\text{SnCl}_3)][\text{SnCl}_6]$,^[27] en el que el fragmento SnCl_3^- está coordinado a un átomo central de oro con una distancia de 2.625(3) Å, considerablemente más corta que la descrita para el derivado tricoordinado de oro $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{AuSnCl}_3]$, lo cual es habitual en los clusters. Además, el cluster $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu_2\text{-SnCl}_3)_2]$,^[28] es el primer compuesto con enlace Au-Sn en el que el fragmento aniónico $[\text{SnCl}_3]^-$ está actuando como puente.

Por último, cabe destacar que la mayoría de complejos caracterizados estructuralmente con enlaces Au-Sn son aquellos en los que participa el ligando dianiónico estannaborato $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$,^[29,30] el cual puede actuar como ligando puente,^[31-33] o el ligando bidentado $[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.^[34]

Por último, de entre los complejos de oro que presentan interacciones con elementos del grupo 14, los menos explorados son los compuestos que contienen interacciones oro-plomo, ya que no existen homólogos de plomo de los compuestos anteriores del grupo 14 hasta el momento, y el único complejo con interacción oro-plomo caracterizado estructuralmente en el inicio de esta Tesis, era el derivado $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{CH}_2\text{P(S)Ph}_2)_4]$.^[11] En este complejo dos ligandos $[\text{CH}_2\text{P(S)Ph}_2]^-$ actúan como puentes entre el átomo de plomo central y uno de los dos átomos de oro, generando distancias $\text{Au(I)}\cdots\text{Pb(II)}$ de 2.896(1) y 2.963(1) Å (figura 8). Además, por medio de interacciones aurofílicas intermoleculares forma cadenas poliméricas unidimensionales siendo la unidad de repetición Au(1)-Pb-Au(2). Así, la distancia intermolecular Au(1)-Au(2)' es 3.15 Å, siendo mucho más corta que las encontradas en compuestos estructuralmente similares como $[\text{Au}_2\text{Pt}(\text{MTP})_4]$ (3.23 Å) o $[\text{Au}_2(\text{MTP})_2]$ (3.22 Å).^[35]

En el caso del complejo $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_4]$, es en el único sobre el que se ha realizado un estudio de sus propiedades luminiscentes. Así, en disolución, a temperatura ambiente presenta una intensa banda de emisión a 555 nm que se desplaza hacia el azul (480 nm) cuando se congela la disolución.^[11] Las propiedades emisivas se asignan a las interacciones metálicas Au-Pb-Au que se mantienen en disolución. En estado sólido la banda de emisión se desplaza a 752 nm, lo que se justifica por la estructura polimérica que presenta el compuesto en estado sólido. En este sentido, cálculos teóricos basados en la aproximación no empírica Fenske-Hall sobre un modelo de este compuesto indican que la interacción Au-Pb es una interacción σ -enlazante en la que intervienen los orbitales 6p y 6s vacíos del oro y los orbitales 6s lleno y 6p vacío del plomo.

Así pues, a la vista de los antecedentes expuestos y, teniendo en cuenta el escaso número de compuestos descritos que presenten interacciones entre el oro y los elementos más pesados del grupo 14, así como las propiedades ópticas a las que pueden conducir, nos propusimos llevar a cabo la síntesis y caracterización de este tipo de derivados con enlaces Au-Ge, Au-Sn o Au-Pb. Además, pretendemos llevar a cabo un profundo y detallado estudio de sus propiedades ópticas y la relación de sus características estructurales en las mismas. Para ello, en modelos seleccionados efectuaremos un detallado análisis teórico.

Este estudio lo dividiremos en tres capítulos diferenciados:

Así, en el **Capítulo 1 y 2** de esta Memoria se recoge un estudio sobre la síntesis, caracterización estructural y propiedades ópticas de nuevos complejos heterometálicos de Au(I)-Ge(II) y Au(I)-Sn(II) estabilizados con fosfinas terciarias, así como fosfinas bi- y tridentadas, y cuya preparación implica reacciones de inserción oro-halógeno. También se describen los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos que nos permiten conocer mejor la naturaleza de las interacciones presentes en los compuestos con objeto de interpretar el origen de sus propiedades fotofísicas, analizando las estructuras de las moléculas en el estado excitado desde el que se produce la emisión de luz.

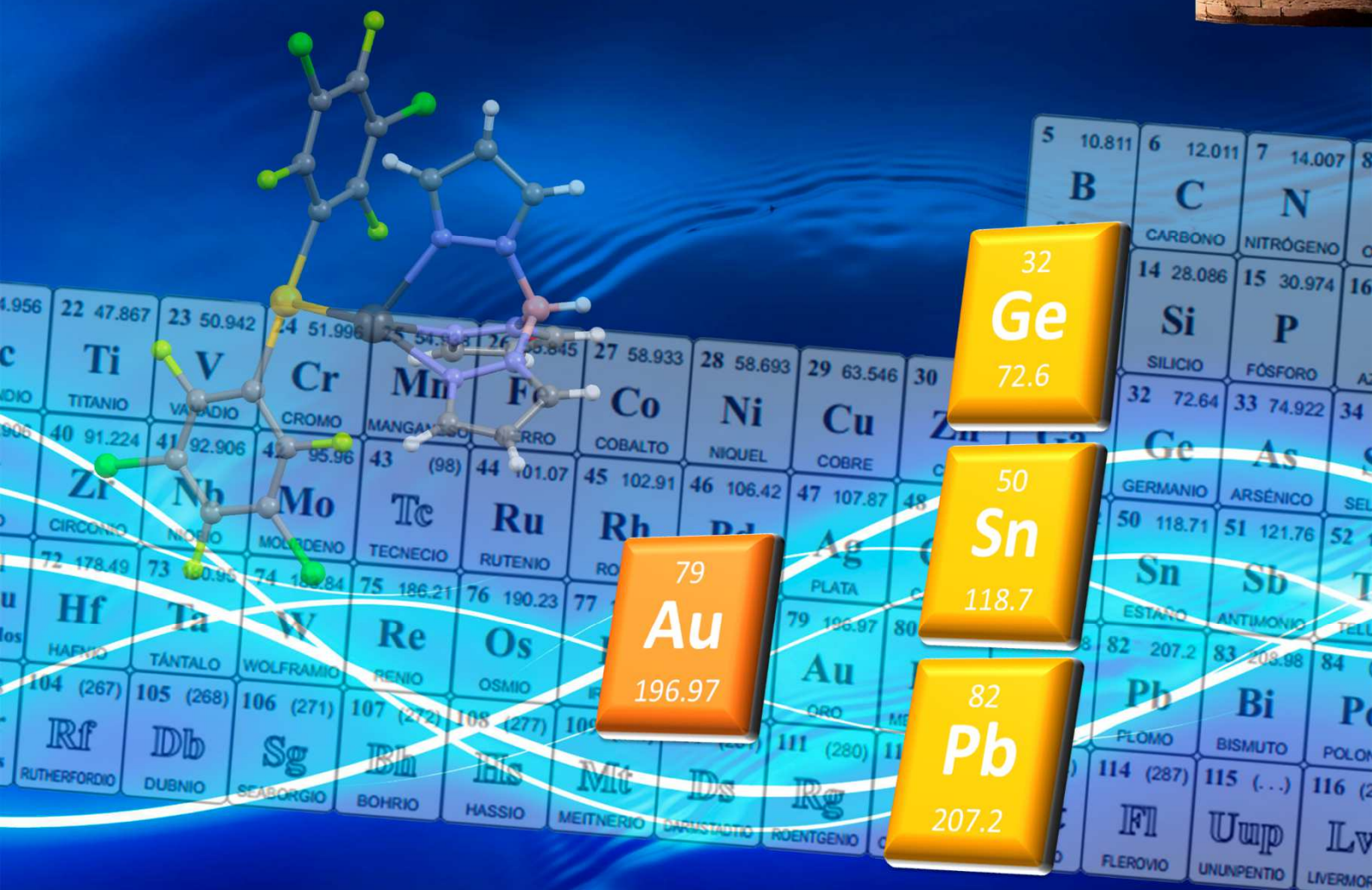
En el **Capítulo 3** se aborda la preparación de derivados heterometálicos de oro(I) y plomo(II) a partir de distintos precursores de oro(I) neutros, como $[\text{AuR}(\text{tht})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5) o $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5 , C_6BrF_4 , $\text{C}_6\text{F}_4\text{I}$; $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$), y diferentes sales de plomo como $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ ($\text{pz} = \text{pirazol}$), PbCl_2 o $\text{Pb}(\text{Spy})_2$ ($\text{Spy} = \text{piridina-2-tiolato}$), haciendo uso de ligandos N-dadores como estabilizantes. Nuevamente, el estudio incluye la caracterización estructural y estudio de las propiedades ópticas de los derivados heterometálicos obtenidos. Este análisis se lleva a cabo en diversos estados de agregación o bajo ciertas condiciones ambientales como alta y baja temperatura o presión. Por último, se describen los cálculos teóricos realizados con el fin de analizar el origen de las propiedades emisivas y la naturaleza de las interacciones entre oro(I) y plomo(II).

2. Bibliografía:

- [1] Casi 31000 artículos científicos se han publicado en 2014, en los que el tema principal es el oro. Fuente Web of Science. Thomson Reuters.
- [2] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729.
- [3] Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015.
- [4] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [5] P. J. Sadler, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 171–171.
- [6] F. Mohr, Ed. , *Gold Chemistry, Applications and Future Directions in the Life Sciences*, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, **2009**.
- [7] O. Riester, *DP. 2* **1976**, *578*, 286.
- [8] J. Hartung, C. Schroeter, J. Rheinhold, H. Zwanziger, W. Dietsch, E. Hoyer, *J. Signalaufzeichnungsmaterialien* **1980**, *8*, 95.
- [9] C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3236–3238.
- [10] Jennifer M. Forward, Zerihun Assefa,, John P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9103.
- [11] S. Wang, G. Garzon, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623–4629.
- [12] A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2919–2920.
- [13] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5324–5325.
- [14] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1115–1116.
- [15] A. Bauer, W. Schneider, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2225–2226.
- [16] U. Anandhi, P. R. Sharp, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 3521–3526.
- [17] J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3896–3903.
- [18] M. Contel, K. W. Hellmann, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, M. Laguna, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3713–3715.
- [19] W.-P. Leung, C.-W. So, K.-W. Kan, H.-S. Chan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2005**, *24*, 5033–5037.
- [20] W.-P. Leung, C.-W. So, K.-H. Chong, K.-W. Kan, H.-S. Chan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2006**, *25*, 2851–2858.
- [21] N. Zhao, J. Zhang, Y. Yang, G. Chen, H. Zhu, H. W. Roesky, *Organometallics* **2013**, *32*, 762–769.

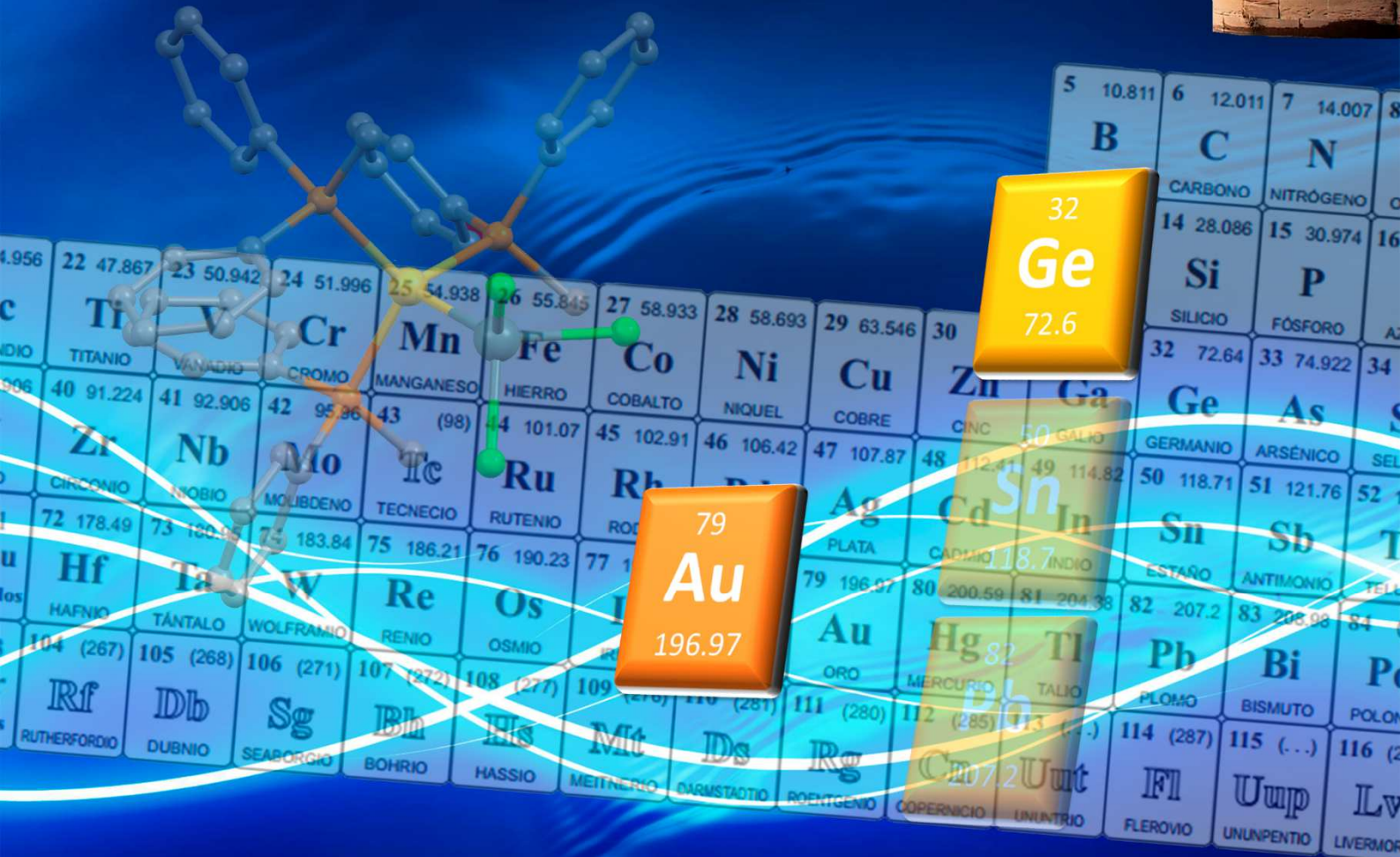
- [22] J. A. Dilts, M. P. Johnson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2079–2081.
- [23] W. Clegg, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 278–281.
- [24] X.-Y. Liu, V. Riera, M. A. Ruiz, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2003**, *22*, 4500–4510.
- [25] B. Findeis, M. Contel, L. H. Gade, M. Laguna, M. C. Gimeno, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2386–2390.
- [26] P. Gualco, T.-P. Lin, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, L. M. Pérez, A. Amgoune, L. Maron, F. P. Gabbaï, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9892–9895.
- [27] Z. Demidowicz, R. L. Johnston, J. C. Machell, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1751–1756.
- [28] D. M. P. Mingos, H. R. Powell, T. L. Stolberg, *Transit. Met. Chem.* **1992**, *17*, 334–337.
- [29] T. Marx, B. Mosel, I. Pantenburg, S. Hagen, H. Schulze, L. Wesemann, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 4472–4478.
- [30] H. Schubert, J.-A. Dimmer, F.-R. Küchle, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 664–670.
- [31] S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1501–1505.
- [32] D. Joosten, I. Weissinger, M. Kirchmann, C. Maichle-Mössmer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Organometallics* **2007**, *26*, 5696–5701.
- [33] S. Hagen, L. Wesemann, I. Pantenburg, *Chem. Commun.* **2005**, 1013–1015.
- [34] C. Nickl, K. Eichele, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2011**, *41*, 243–250.
- [35] A. M. Mazany, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 801–802.
- [36] V. Pawlowski, H. Kunkely, A. Vogler, *J. Inf. Rec. Mats.* **1994**, *21*, 673–675.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



Capítulo 1

Síntesis de Compuestos Heterometálicos de Au(I) y Ge(II)



1.1. Introducción.

Uno de los principales intereses de nuestro grupo de investigación en los últimos años, ha sido la síntesis de sistemas moleculares que presenten interacciones entre el oro y otros metales de capa cerrada, y el estudio de sus propiedades químicas y fotofísicas. Últimamente, nuestros esfuerzos se han dirigido a la síntesis de complejos heterometálicos con elementos representativos de los grupos 13 y 15, como talio,^[1-5] antimonio y bismuto.^[6,7] Así, como extensión a estos trabajos, nos propusimos el estudio de compuestos con interacciones oro - elementos del grupo 14, como germanio, estaño y plomo, centrándonos en este capítulo en el primero de ellos.

En este sentido, como se ha comentado en la introducción principal de esta Memoria, sólo se conocen unos pocos ejemplos de complejos con enlace oro-germanio, por lo que nos propusimos la síntesis de nuevos derivados que presenten interacción oro(I)-germanio(II), utilizando como estrategia principal la inserción del grupo GeCl_2 en el enlace Au-Cl en presencia de monofosfinas con sustituyentes alquilo y/o arilo, difosfinas y trifosfinas.

Así, trabajamos en este capítulo con ligandos fósforo-dadores como ligandos auxiliares, dada su capacidad para estabilizar bajos estados de oxidación de los centros metálicos y para modificar las propiedades electrónicas y estéricas de sus derivados, lo que tendrá, seguramente, efectos importantes en la estructura de los complejos obtenidos y en sus propiedades.

Además, el empleo de ligandos fosfina polidentados constituye una estrategia habitual en la síntesis de complejos heteronucleares que presentan interacciones metal-metal, en los que los ligandos polidentados actúan como puentes entre los centros metálicos. De éstos, quizá los ligandos más accesibles y comúnmente usados son los bidentados, como por ejemplo, *dppm* (bis(difenilfosfino)metano) o *dppb* (bis(difenilfosfino)benceno), o los tridentados como *TRIPHOS* (bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina).

Por otro lado, desde un punto de vista fotofísico, los complejos tricoordinados de oro(I) representan un atractivo tipo de compuestos fosforescentes que exhiben emisiones centradas en el metal y que muestran amplios desplazamientos de Stokes.^[8-11] Estas características se deben a una evolución estructural desde una simetría trigonal plana en el estado fundamental a una distorsión en forma de “T” en el estado excitado (ver figura 1.1).^[12,13]

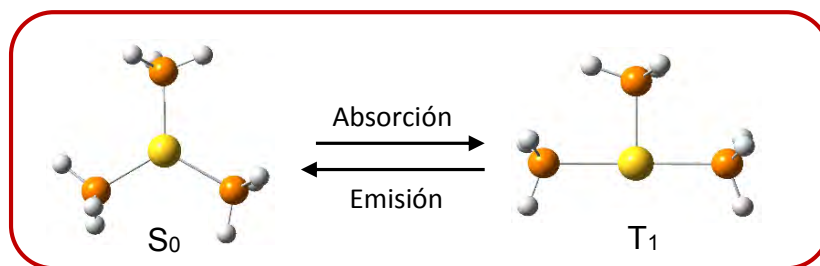


Figura 1.1. Distorsión estructural en forma de “T” que sufren los compuestos tricoordinados de oro en el estado excitado.

Del mismo modo, los aniones del tipo $[MCl_3]^-$ ($M = Ge, Sn, Pb$) son también muy interesantes desde el punto de vista fotofísico debido a que presentan un gran desplazamiento de Stokes;^[14] muestran absorciones a altas longitudes de onda que son el resultado de transiciones de transferencia de carga y que les confiere colores intensos. Por último, son también capaces de actuar como fotorreductores emitiendo electrones solvatados.^[15]

Respecto a su geometría, estos fragmentos aniónicos tricoordinados $[MCl_3]^-$, en el estado fundamental, deberían presentar una geometría trigonal plana (D_{3h}), no obstante debido a un efecto Jahn-Teller de segundo orden, el sistema evoluciona distorsionándose a una simetría C_{3v} , piramidal trigonal (ver figura 1.2). Esto ocurre, por la combinación de un orbital s y otro p , para formar un orbital mixto s/p que provoca que el par electrónico s^2 del metal, se estabilice. Por el contrario, en el estado excitado, esta estabilización se pierde conduciendo a una geometría trigonal plana (D_{3h}). Además, dado que el fragmento aniónico $[MCl_3]^-$ es isoelectrónico con carbaniones, sus propiedades en el estado excitado pueden proporcionar información muy útil sobre la estructura de intermedios carbaniónicos.

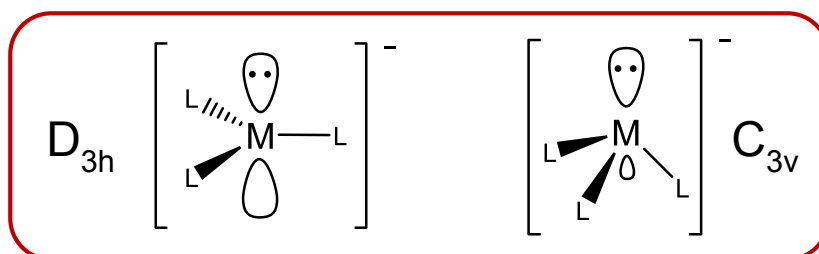
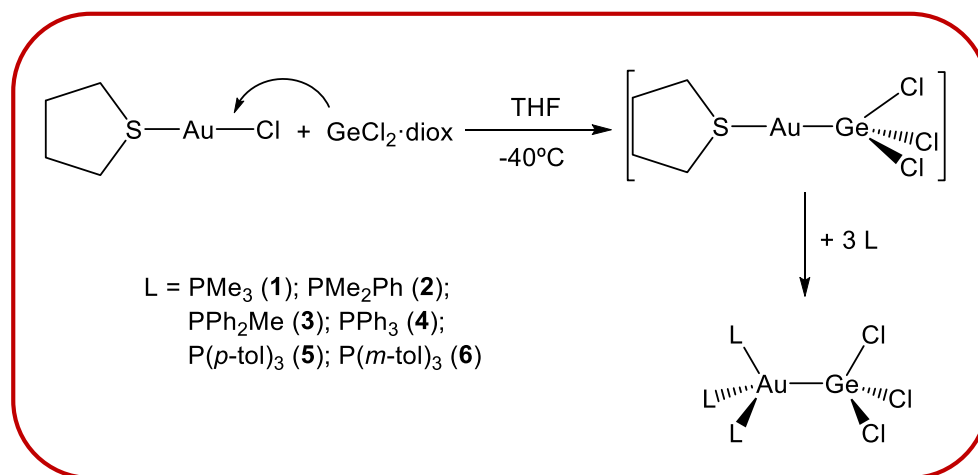


Figura 1.2. Geometría trigonal plana (D_{3h}) esperada (izda.) y geometría piramidal trigonal (C_{3v}) encontrada realmente (dcha.) para los fragmentos $[MCl_3]^-$.

A la vista de estos antecedentes, nos propusimos la síntesis de nuevos derivados luminiscentes formados como resultado de la combinación de estos dos tipos de fragmentos $[\text{AuL}_3]^+$ y $[\text{GeCl}_3]^-$, que por separado presentan propiedades luminiscentes muy interesantes, como se ha comentado anteriormente, y en los que estudiaremos la diferencia estructural entre el estado fundamental y el estado excitado, y como afecta esta distorsión a las propiedades ópticas encontradas, todo ello con ayuda de cálculos computacionales.

1.2. Síntesis y caracterización de los derivados $[Au(GeCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (1); $L = PMe_2Ph$ (2); $L = PMePh_2$ (3); $L = PPh_3$ (4); $L = P(p-tol)_3$ (5); $L = P(m-tol)_3$ (6)) y $[Au(GeCl_3)L_2]$ ($L = P(o-tol)_3$ (7)).

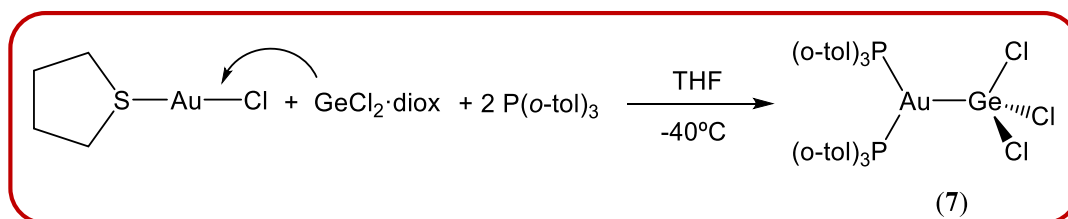
La síntesis de los compuestos con estequiometría $[Au(GeCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (1); $L = PMe_2Ph$ (2); $L = PMePh_2$ (3); $L = PPh_3$ (4); $L = P(p-tol)_3$ (5); $L = P(m-tol)_3$ (6)) se ha realizado empleando un método alternativo al propuesto por Bauer y colaboradores,^[16] que consiste en una reacción en dos etapas, sin aislamiento del intermedio de reacción (ecuación 1.1). En primer lugar, se lleva a cabo la reacción del precursor $[AuCl(tht)]$ (tht = tetrahidrotiofeno) con $GeCl_2 \cdot diox$ en tetrahidrofurano, a baja temperatura ($-40^\circ C$) y en relación molar 1:1, observándose una disolución de color rojo-anaranjado, probablemente correspondiente al intermedio de reacción $[Au(GeCl_3)(tht)]$, como resultado de la inserción de $GeCl_2$ en el enlace Au-Cl. La segunda etapa consiste en la adición de la fosfina terciaria correspondiente a la mezcla de reacción, en proporción 1:3, lo que provoca una pérdida de color en la disolución mientras la temperatura va aumentando lentamente hasta temperatura ambiente. Los seis compuestos se obtienen como sólidos cristalinos de color blanco, tras evaporar a mínimo volumen y añadir *n*-hexano como precipitante.



Ecuación 1.1. Síntesis de los complejos 1 – 6.

En el caso del compuesto de estequiometría $[Au(GeCl_3)L_3]$ ($L = P(o-tol)_3$), su síntesis no se ha podido realizar, ya que cuando se intentó llevar a cabo esta misma reacción con dicha fosfina, se observó que al registrar su espectro de RMN de ^{31}P quedaba fosfina libre sin reaccionar. Además el sólido obtenido presentaba un comportamiento

diferente a los anteriores complejos en sus propiedades ópticas, como se comentará más adelante. Así, llevamos a cabo la reacción en relación molar 1 (AuCl(tht)) : 1 (GeCl₂·diox) : 2 (P(*o*-tol)₃) obteniéndose el producto de estequiometría [Au(GeCl₃)(P(*o*-tol)₃)₂] (**7**) como un sólido blanco (ecuación 1.2). Esta diferencia de comportamiento respecto de los anteriores puede deberse, probablemente, a que dicha fosfina posee un ángulo cónico mayor, lo que impide la coordinación de tres ligandos al centro de oro(I).^[17]



Ecuación 1.2. Síntesis del derivado **7**.

Los siete compuestos muestran una gran estabilidad al aire y a la humedad, y son solubles en disolventes orgánicos como tetrahidrofurano, acetonitrilo o diclorometano e insolubles tanto en éter dietílico como en *n*-hexano. Además, los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas (ver parte experimental).

Sus espectros de IR empleando Nujol muestran bandas debidas al fragmento GeCl₃⁻ a 310 (f) cm⁻¹ (**1**), 309 (f) cm⁻¹ (**2**), 304 (f) cm⁻¹ (**3**), 318 (f) cm⁻¹ (**4**), 307 (f) cm⁻¹ (**5**), 311 (f) cm⁻¹ (**6**) y 264 cm⁻¹ (f) (**7**),^[18] y a los modos de vibración de tensión ν(C-P) y ν(Au-P) entre 335 y 570 cm⁻¹.^[19] Además, en todos los casos, la presencia del fragmento aniónico de GeCl₃⁻ se hace evidente en su espectro de masas MALDI-TOF(-) ya que en todos ellos aparece el pico correspondiente a este anión a *m/z* = 178.8 (100%). Por otro lado, en el espectro de masas MALDI-TOF(+) se observan los picos correspondientes al catión [Au(L)₂]⁺ (L = PMe₃ (**1**), PMe₂Ph (**2**), PMePh₂ (**3**), PPh₃ (**4**), P(*p*-tol)₃ (**5**), P(*m*-tol)₃ (**6**), P(*o*-tol)₃ (**7**)), debido a la pérdida de un ligando fosfina del catión [AuL₃]⁺, excepto en el complejo **7**, cuya estequiometría es con dos fosfinas de partida.

Por su parte, en el espectro de RMN de ³¹P{¹H}, empleando diclorometano deuterado como disolvente para los complejos **1-4** y tetrahidrofurano deuterado para los derivados **5-7**, aparecen señales de tipo singlete desplazadas hacia campo bajo con respecto a las señales de los ligandos libres (ver tabla 1.1), como resultado de la coordinación a los centros de oro. Por su parte, en el espectro de ¹H las señales asignadas

a los protones aromáticos aparecen en el intervalo 6.81-7.6 ppm, mientras que los protones de los grupos metilo aparecen entre 1.54 y 2.33 ppm (ver tabla 1.1).

Finalmente, se ha medido la conductividad molar para los siete complejos, en disolución de acetonitrilo desoxigenado y a una concentración aproximada de $5 \cdot 10^{-4}$ M, presentando valores de 164 (**1**), 146 (**2**), 87 (**3**), 77 (**4**), 74 (**5**), 67 (**6**), 30 (**7**) $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, los cuales van disminuyendo al aumentar el volumen de la fosfina, llegando a ser valores intermedios entre el estado ionizado y covalente en disolución, lo que indica diferentes grados de ionización de los complejos, desde la típica de electrolitos uni-univalentes para los compuestos **1** y **2**, hasta valores menores (**3-7**) que sugerirían la existencia de equilibrios en disolución.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - RMN δ/ppm	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN Ligando libre δ/ppm	^1H -RMN δ/ppm	^1H -RMN Ligando libre δ/ppm
1	-17.36 (s)	-61.50 (s)	1.54 [d, 9H, CH ₃]	0.98 [d, 9H, CH ₃]
2	-13.20 (s)	-30.60 (s)	1.83 [d, 6H, CH ₃] 7.53-7.60 [m, 5H, H _{arom}]	0.98 [d, 6H, CH ₃] 7.30-7.65 [m, 5H, H _{arom}]
3	6.02 (s)	-27.20 (s)	1.94 [d, 3H, CH ₃] 7.26-7.41 [m, 10H, H _{arom}]	0.98 [d, 3H, CH ₃] 7.21-7.48 [m, 10H, H _{arom}]
4	28.80 (s)	-6.40 (s)	7.25-7.47 [m, 15H, H _{arom}]	7.27-7.30 [m, 15H, H _{arom}]
5	22.26 (s)	-6.40 (s)	2.33 [s, 9H, CH ₃] 7.12 [m, 12H, H _{arom}]	2.31 [s, 9H, CH ₃] 7.13-7.19 [m, 12H, H _{arom}]
6	29.10 (s)	-3.20 (s)	2.07 [s, 9H, CH ₃] 6.99-7.24 [m, 12H, H _{arom}]	2.31 [s, 9H, CH ₃] 6.83-7.27 [m, 12H, H _{arom}]
7	7.14 (s)	-27.80 (s)	2.46 [s, 9H, CH ₃] 6.81-7.37 [m, 12H, H _{arom}]	2.33 [s, 9H, CH ₃] 7.19-7.28 [m, 12H, H _{arom}]

Tabla 1.1. Datos espectroscópicos de los derivados 1-7.

1.3. Estudio de las estructuras cristalinas de los derivados $[Au(GeCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (1); $L = PMe_2Ph$ (2); $L = PMePh_2$ (3); $L = P(p-tol)_3$ (5); $L = P(m-tol)_3$ (6)).

Se han conseguido monocristales de los derivados $[Au(GeCl_3)(PMe_3)_3]$ (1), $[Au(GeCl_3)(P(p-tol)_3)_3]$ (5) y $[Au(GeCl_3)(P(m-tol)_3)_3]$ (6) mediante difusión lenta de tolueno sobre una disolución de los mismos en tetrahidrofurano; del complejo $[Au(GeCl_3)(PMe_2Ph)_3]$ (2) mediante difusión lenta de *n*-hexano en una disolución de diclorometano y de $[Au(GeCl_3)(PMePh_2)_3]$ (3) por lenta evaporación de una disolución de tetrahidrofurano. Con ellos se han podido estudiar las estructuras cristalinas de estos compuestos mediante la técnica de difracción de rayos X.

Cabe señalar que la estructura cristalina del complejo 4 fue descrita, previamente, por el grupo del Profesor Schmidbaur,^[16] y su disposición estructural se asemeja a la de los compuestos que se describen a continuación.

Así, como se puede ver en la figura 1.3, los cinco complejos muestran estructuras moleculares similares. Todas ellas consisten en un fragmento de $[GeCl_3]$ y un fragmento $[Au(PR_3)_3]$ unidos a través de los metales mediante un enlace covalente, lo que proporciona un entorno pseudotetraédrico para ambos centros metálicos, con ángulos Au-Ge-Cl (entre 115.6(4) y 124.6(11)°) más anchos que los ángulos Cl-Ge-Cl (entre 96.19(6) y 98.45(5)°) (ver tabla 1.2). Los enlaces Au-Ge en estas especies (2.52 (1), 2.50 (2), 2.53 (3), 2.58 (5) y 2.58 Å (6)) son, en general, más largos que en otros compuestos con interacción Au-Ge dicoordinados, como es el caso del anión $[H_3CC(CH_2NSiMe_3)_3Ge_2Au]^{-20}$ (2.42 Å) o el compuesto $[Au[GeCl(N(SiMe_3)_2)_2](tht)]^{21}$ (2.41-2.40 Å); o como en el caso de los compuestos con una sola fosfina coordinada al centro de oro, como los complejos $[Au(GeCl_3)(PPh_3)]^{16}$ o $[Au(GeCl_3)(P(o-tol)_3)]^{22}$ cuyas distancias de enlace son 2.40 y 2.38 Å, respectivamente, si bien, son similares a $[Au(GeCl_3)(PPh_3)]^{16}$ (2.54 Å), cuyo centro de oro está tetracoordinado. En este punto, merece la pena destacar, que los derivados cuyas fosfinas son más voluminosas y su ángulo cónico es mayor, ($P(p-tol)_3$ y $P(m-tol)_3$), presentan distancias de enlace Au-Ge más largas (Complejos 5 y 6), cuyas distancias son alrededor de 0.05 Å más largas que las de los compuestos 1, 2 y 3, lo cual, como veremos, influye en sus propiedades ópticas. La mayor distancia Au-Ge encontrada en los compuestos aquí descritos podría deberse al mayor impedimento estérico producido por

los tres ligandos fosfina unidos al centro de oro(I) que, al mismo tiempo, ceden una mayor cantidad de densidad electrónica al centro metálico que en los compuestos dicoordinados.

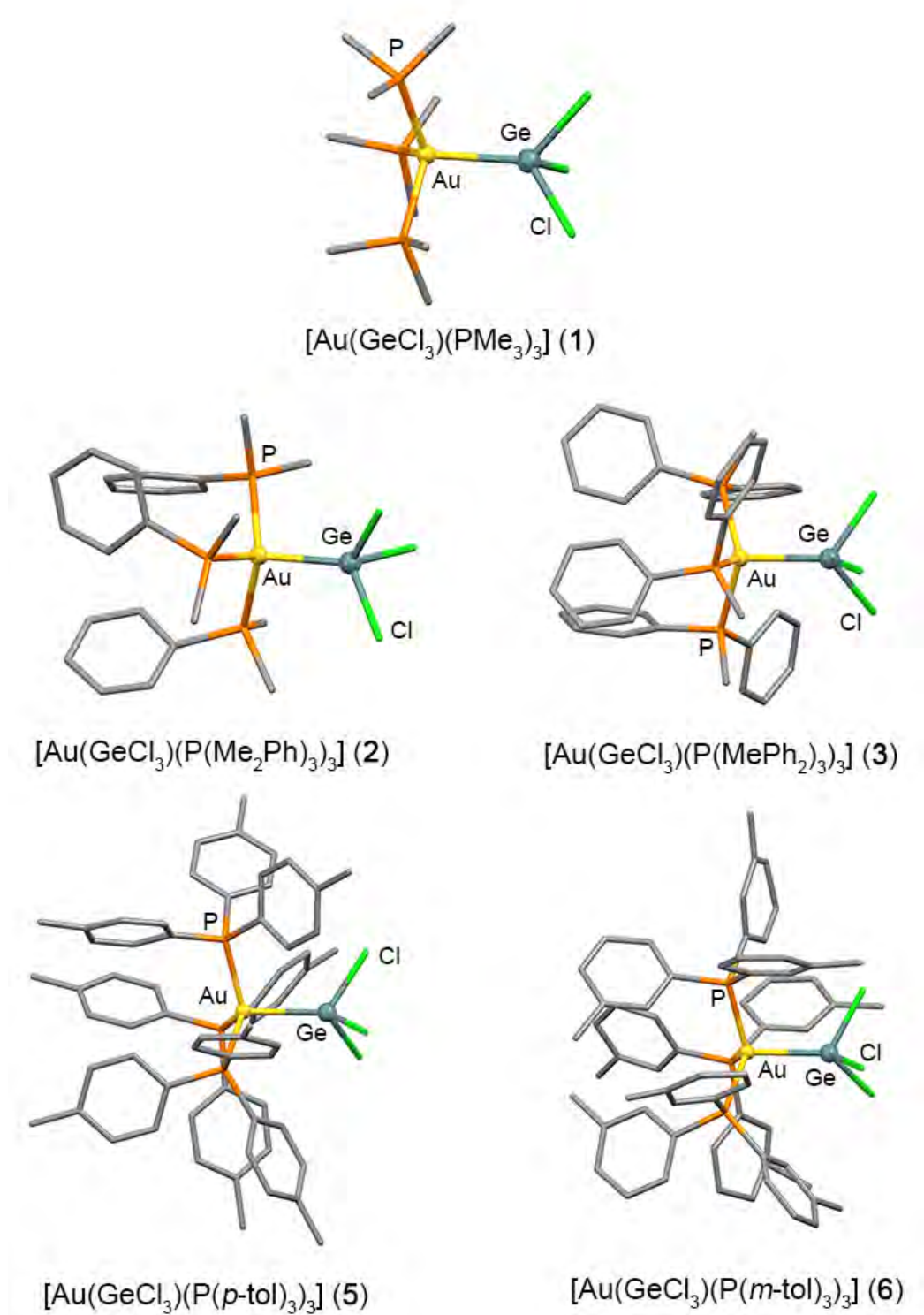


Figura 1.3. Estructuras cristalinas encontradas para los complejos 1 – 3, 5 y 6. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

	1	2	3	5	6
Au-Ge	2.5170(14)	2.493(3)	2.5291(5)	2.5784(5)	2.5783(14)
Au-P	2.376(3)	2.364(6)	2.4083(11)	2.4136(11)	2.426(3)
Ge-Cl	2.264(4)	2.250(8)	2.2465(12)	2.2540(12)	2.263(4)
Au-Ge-Cl	118.51(10)	119.2(2)	120.12(4)	118.96(4)	121.69(12)
Cl-Ge-Cl	96.73(14)	95.72(14)	97.55(5)	97.02(5)	97.04(17)
P-Au-Ge	102.40(9)	106.91(17)	105.78(3)	105.22(3)	102.72(9)
P-Au-P	113.48(12)	111.91(15)	114.36(4)	113.73(4)	113.80(13)

Tabla 1.2. Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados de los complejos **1** – **3**, **5** y **6**.

Como cabría esperar, las longitudes de enlace Au-P, en estos compuestos, que contienen centros de oro(I) tetracoordinados, tienen valores entre 2.363(3) y 2.423(11) Å, más largos que en otros compuestos relacionados con menor número de fosfinas coordinadas al centro de oro(I), como por ejemplo los complejos [(o-tol)₃PAuGeCl₃]^[22] (2.302(1) Å), [(PMe₂Ph)₂Au][Au(GeCl₃)₂]^[22] (2.311(2) Å), [Au(PCy₃)(GeCl(N(SiMe₃)₂)₂)]^[23] (2.318(9) Å) o [Au(PEt₃)(GeCl(N(SiMe₃)₂)₂)]^[23] (2.319(9) Å). Finalmente, aunque el entorno del oro es esencialmente tetraédrico, en todos los casos, los ángulos P-Au-Ge se desvían de los ideales para este tipo de geometría y son menores que los ángulos P-Au-P (tabla 1.2).

Por último, una de las particularidades de estas estructuras reside en la presencia de interacciones débiles en las que los átomos de cloro del grupo GeCl₃ se ven implicados generando redes bidimensionales. Así, en el derivado **1**, los átomos de cloro mantienen interacciones débiles Cl...H de 2.88 Å y 2.90 Å con átomos de hidrógeno de los grupos metilo de las moléculas adyacentes, formando una red bidimensional, como se muestra en la figura 1.4.

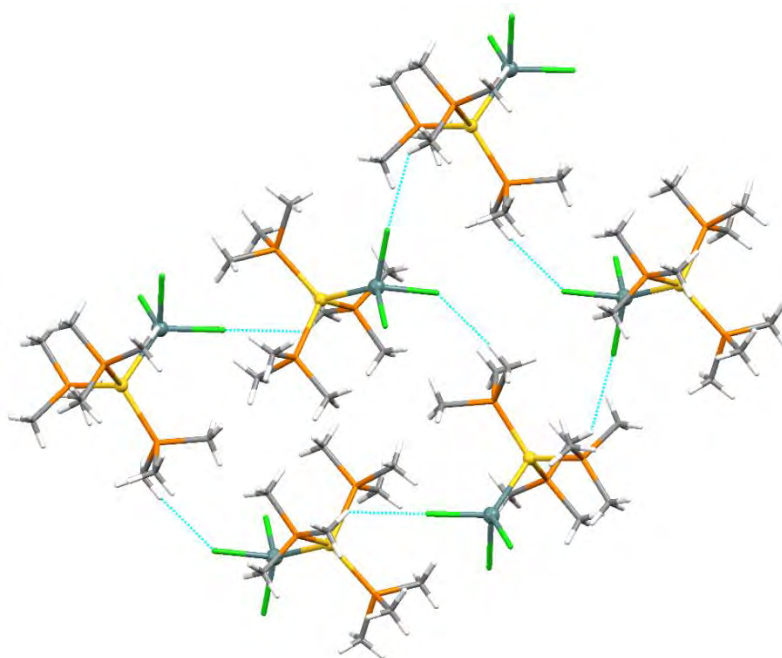


Figura 1.4. Estructura bidimensional del derivado 1.

En el caso del derivado 2, la red bidimensional se genera por interacciones $\text{Cl}\cdots\text{H}$ de diferentes tipos. Así, la expansión de la estructura se produce por interacciones con los átomos de hidrógeno de los grupos metilo (2.73 \AA) y por interacción con los átomos de hidrógeno de grupos fenilo (2.84 \AA) de moléculas adyacentes simultáneamente (figura 1.5).

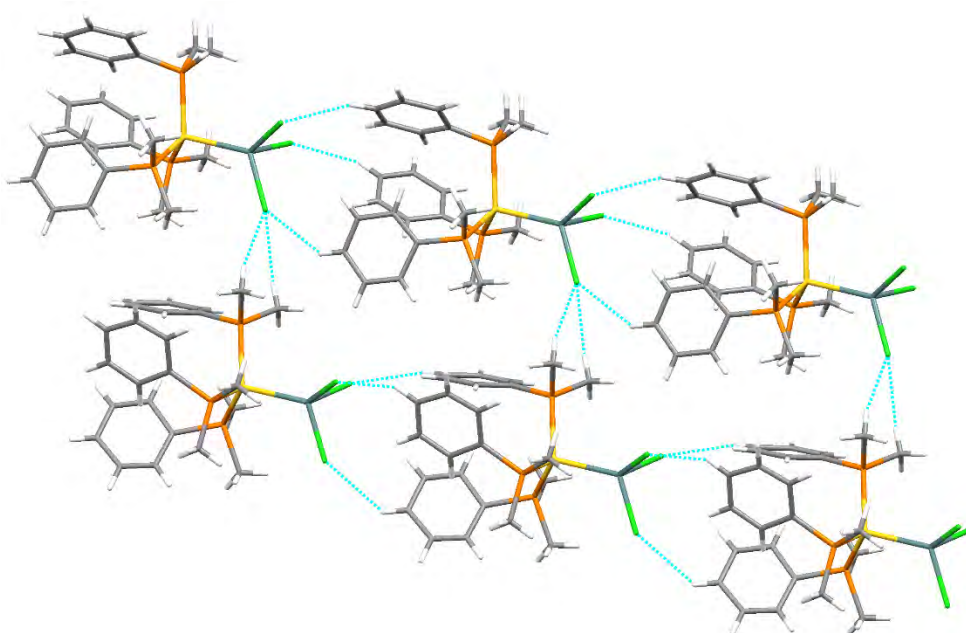


Figura 1.5. Estructura bidimensional del derivado 2.

De la misma manera, el derivado **3**, también forma una red bidimensional debido, de nuevo, a las interacciones Cl \cdots H, pero esta vez sólo existe interacción con los átomos de hidrógeno de los grupos aromáticos, cuyas distancias son de 2.84 y 2.89 Å, en cada dirección (figura 1.6).

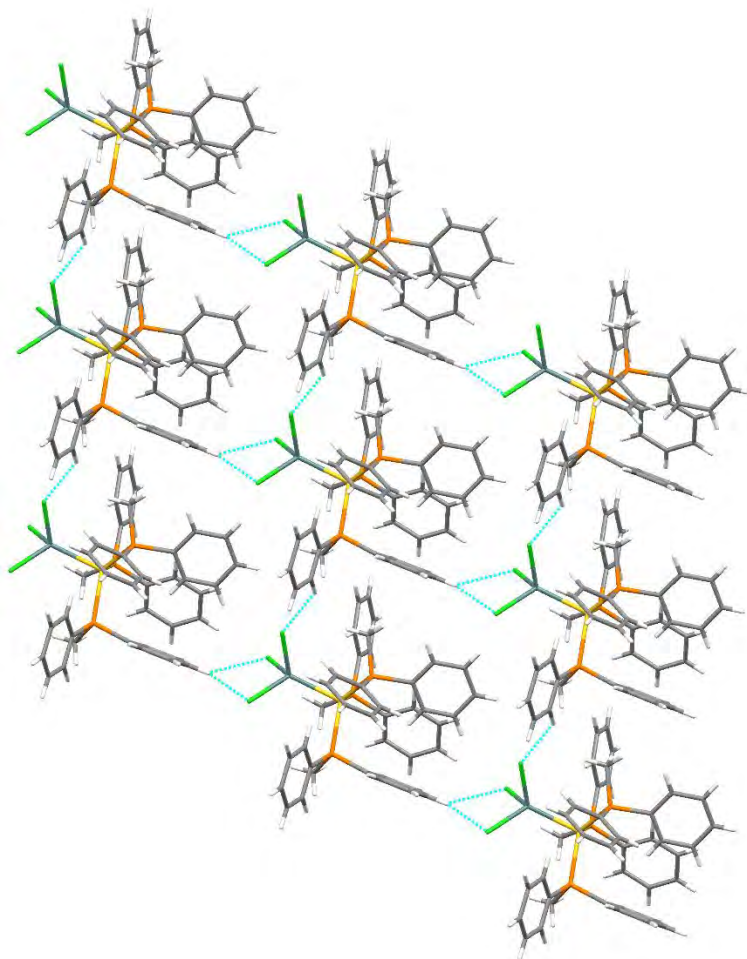


Figura 1.6. Estructura bidimensional del derivado **3**.

Por otro lado, tal y como se observa en la figura 1.7, el derivado **5** cristaliza con tres moléculas de tetrahidrofurano, cuyos átomos de oxígeno y de carbono mantienen interacciones O \cdots H (2.47 Å) y C \cdots H (2.75 Å) con los átomos de hidrógeno de los grupos *p*-tolilo. A su vez, la estructura se expande, formando una red bidimensional, mediante dos interacciones Cl \cdots H distintas, de 2.72 y 2.87 Å, con átomos de hidrógeno de los grupos metilo de dos grupos *p*-tolilo de la misma molécula.

Finalmente, el derivado **6**, también se expande en una red bidimensional mediante interacciones $\text{Cl}\cdots\text{H}$ con los átomos de hidrógeno de los grupos metilo de los grupos *m*-tolilo, al igual que se ha descrito en la estructura del complejo **5**.

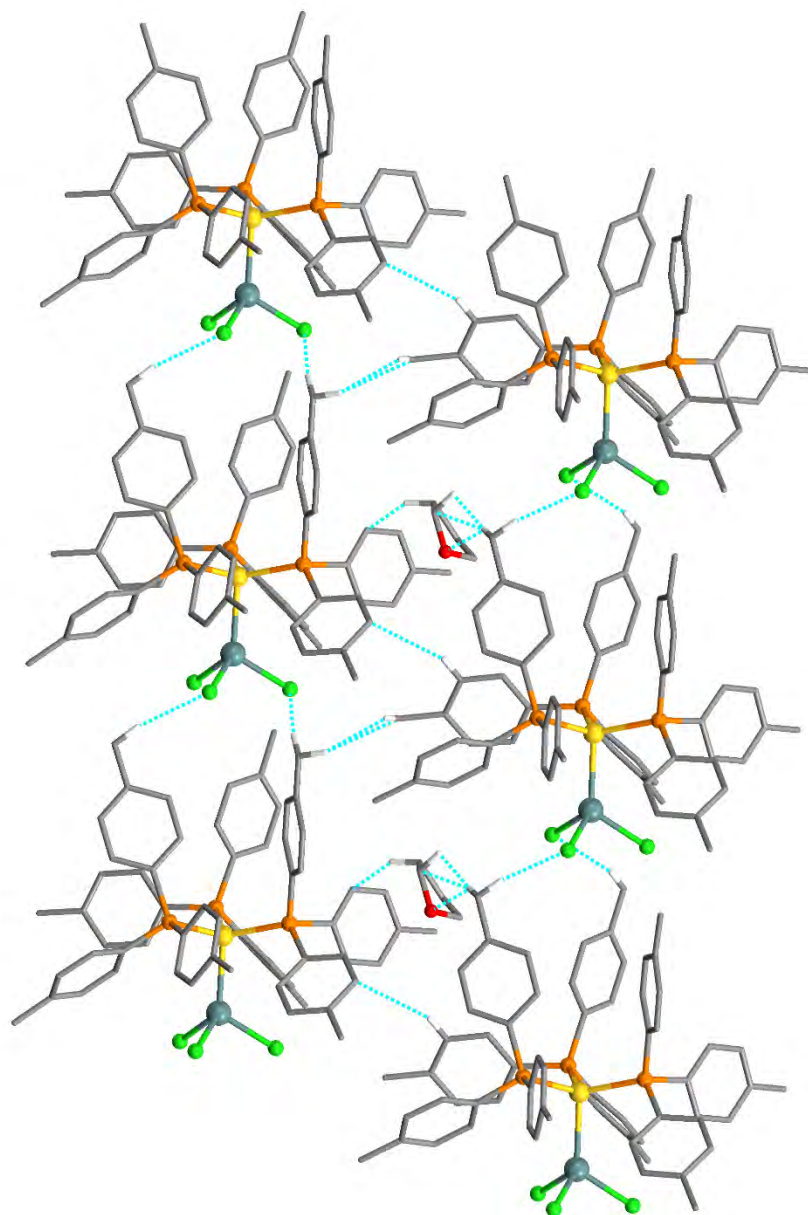


Figura 1.7. Estructura bidimensional del derivado **5**.

1.4. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Au(GeCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (1); $L = PMe_2Ph$ (2); $L = PMePh_2$ (3); $L = PPh_3$ (4); $L = P(p-tol)_3$ (5); $L = P(m-tol)_3$ (6)) y $[Au(GeCl_3)L_2]$ ($L = P(o-tol)_3$ (7)).

Como se ha señalado con anterioridad, en general, los complejos con interacciones metalofílicas de oro con otros metales presentan interesantes propiedades ópticas, las cuales en muchas ocasiones varían dependiendo de los ligandos utilizados.^[24] En nuestro caso, la diferencia más evidente entre los complejos es tan sólo el ligando fosfina utilizado. No obstante, hemos observado que, curiosamente, los complejos que contienen los sustituyentes más voluminosos (compuestos **3-7**), presentan propiedades luminiscentes en estado sólido, mientras que los otros dos complejos con ligandos con menor ángulo cónico, no presentan propiedades emisivas en las mismas condiciones (complejos **1** y **2**).

Así pues, con objeto de analizar este hecho, se llevó a cabo un estudio experimental y teórico de sus propiedades ópticas. En primer lugar, se analizaron los espectros de absorción ultravioleta visible (UV-Vis) en disolución de acetonitrilo a concentraciones de $4 \cdot 10^{-4}$ (**1**), $1.6 \cdot 10^{-5}$ (**2** y **4**), $2.3 \cdot 10^{-5}$ (**3**), $6.2 \cdot 10^{-6}$ (**5**), $7.4 \cdot 10^{-6}$ (**6**) y $5.5 \cdot 10^{-6}$ (**7**) M. En éstos, se observa que los siete complejos muestran una banda intensa en torno a 200 nm, que se alarga, en algunos casos, hasta los 300 nm (Complejos **3-7**) y que es, probablemente, debida al fragmento $[AuL]^+$ (L : fosfina terciaria), ya que los compuestos de oro $[AuCl(L)]$ muestran una fuerte absorción a una energía similar (194 nm) (ver figura 1.8 y tabla 1.3). Además, los complejos **1**, **2** y **3** presentan hombros menos intensos entre 217 y 225 nm, que están de acuerdo con la existencia de una banda C , permitida, por la reglas de selección de spin, del fragmento $[GeCl_3]^-$, la cual corresponde a la transición de dipolo $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ del catión Ge^{2+} .^[14] En el caso de los compuestos **4-7**, esta banda está probablemente enmascarada por la cola de la banda. Al mismo tiempo, los complejos **2-7** muestran una débil absorción en torno a 275 nm que puede ser asignada a una transferencia de carga intraligando (ILCT) $\sigma \rightarrow a_\pi$ (ó $n \rightarrow \pi^*$) que se desplaza a alta energía con respecto a la transición $1 \rightarrow a_\pi$, que aparece en torno a 300 nm, y corresponde a la coordinación del átomo de fósforo al centro de oro, ya que, en tal caso, el par de electrones del átomo de fósforo se estabiliza por su coordinación al metal.^[25-27] Esta asignación está de acuerdo con la ausencia de esta transición en el complejo **1**, ya que

este complejo carece de grupos fenilo, y por lo tanto, la transición al orbital π^* no es posible.

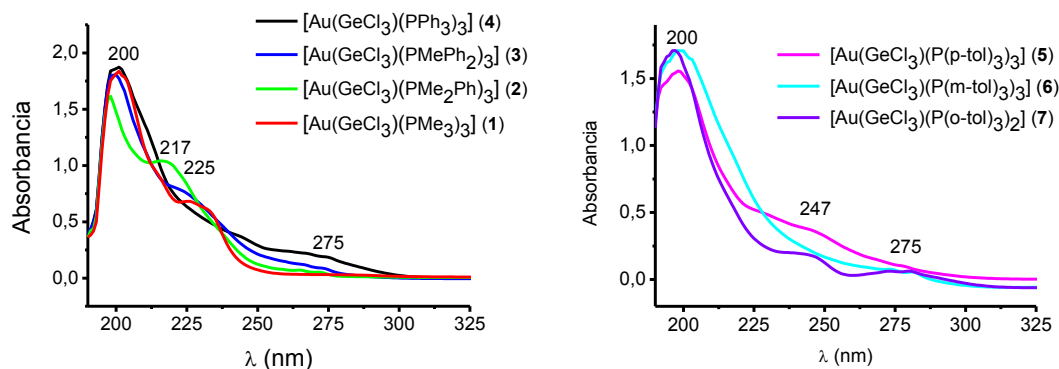


Figura 1.8. Espectros de absorción UV-Vis en disolución de acetonitrilo de los compuesto $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ (1); $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ (2); $\text{L} = \text{PMePh}_2$ (3); $\text{L} = \text{PPh}_3$ (4) a la izquierda y $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{P}(p\text{-tol})_3$ (5); $\text{L} = \text{P}(m\text{-tol})_3$ (6) y $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{P}(o\text{-tol})_3$ (7)) a la derecha.

Por otro lado, los siete compuestos son luminiscentes en disolución de acetonitrilo a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M y a temperatura ambiente. Como se puede ver en la figura 1.9, todos ellos muestran perfiles de emisión distintos, en función de la fosfina terciaria, al excitar a 250 nm. Así, el derivado $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PMe}_3)_3]$ (1) presenta una sola emisión a 534 nm, mientras que el complejo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PPhMe}_2)_3]$ (2) muestra una banda de emisión a 531 nm y otra más pequeña centrada a 396 nm. En el caso de los compuestos con los ligandos fosfina más voluminosos, PPh_2Me (3), PPh_3 (4), $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (5), $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (6) y $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (7), éstos exhiben bandas de emisión estructuradas asimétricas, en las que los máximos predominantes aparecen a 396 y 533 nm para el compuesto 3 y en torno a 396 y 464 nm, extendiéndose hasta 600 nm para los complejos 4-7.

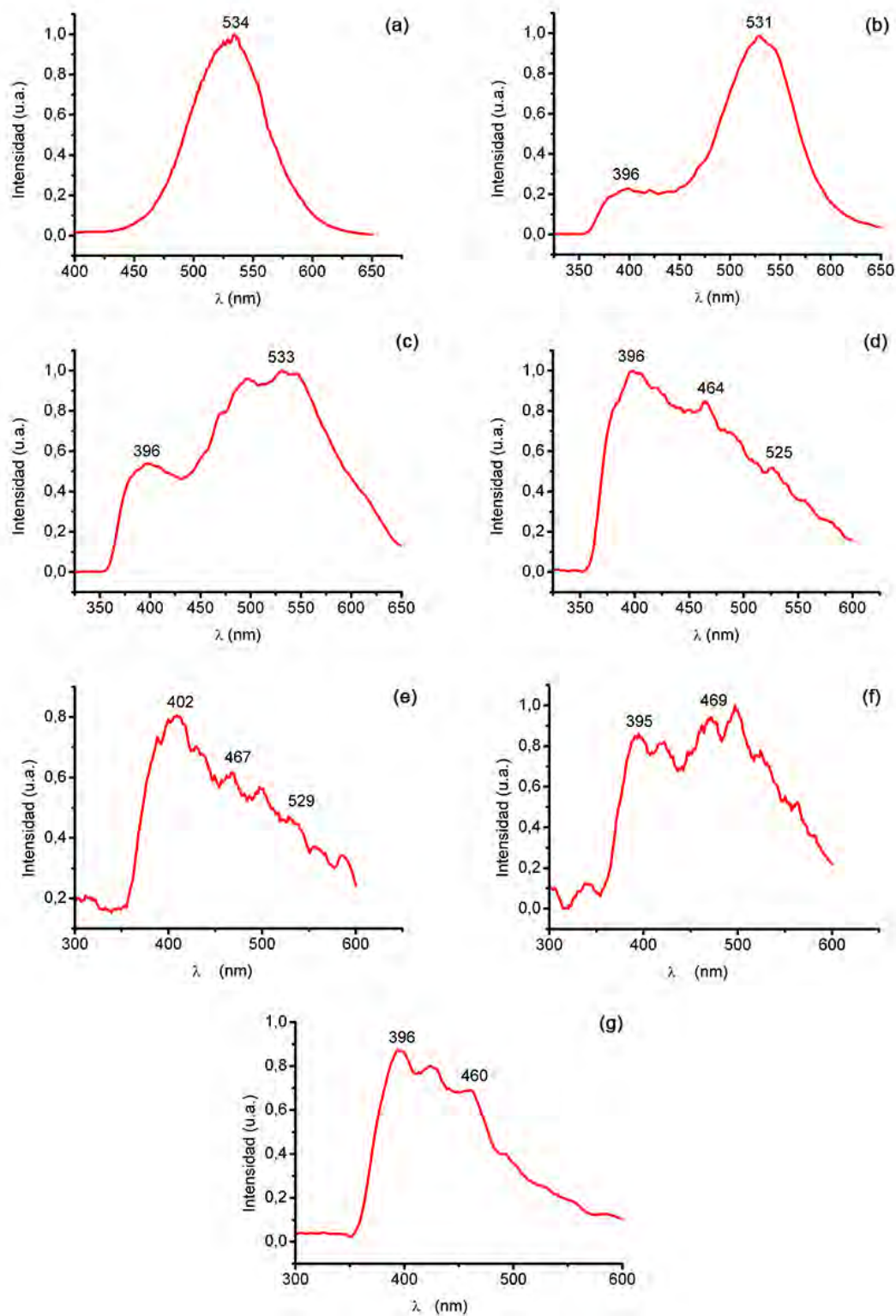


Figura 1.9. Espectros de emisión en disolución de acetonitrilo con una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M de los derivados $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$ donde $\text{L} = \text{PMe}_3$ (1) (a); $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ (2) (b); $\text{L} = \text{PMePh}_2$ (3) (c); $\text{L} = \text{PPh}_3$ (4) (d); $\text{L} = \text{P}(p\text{-tol})_3$ (5) (e); $\text{L} = \text{P}(m\text{-tol})_3$ (6) (f) y $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_2]$ $\text{L} = \text{P}(o\text{-tol})_3$ (7) (g).

Estas emisiones proceden, probablemente, de las especies que se pueden formar en disolución, en equilibrios de disociación que, como hemos indicado anteriormente, tienen lugar y son responsables de la conductividad mostrada. Para comprobarlo, se ha medido la emisión, en disolución de acetonitrilo, de los distintos fragmentos por separado. Así, las especies tricoordinadas de oro (I), $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$, muestran emisiones en disolución de acetonitrilo a 525 nm ($\text{PR}_3 = \text{PPhMe}_2, \text{PPh}_2\text{Me}$) y 505 nm ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{P}(p\text{-tol})_3, \text{P}(m\text{-tol})_3$), asignadas a transiciones centradas en el oro,^[17] mientras que el catión $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_3]^+$ no es luminiscente en disolución.^[28] Por otro lado, el anión $[\text{GeCl}_3]^-$ muestra un máximo de emisión a 535 nm asignado a una transición $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ en el ion Ge^{2+} .^[14] En consecuencia, la emisión observada en el compuesto **1** se corresponde con el fragmento aniónico GeCl_3^- . En el caso del complejo **2**, ésta es también la transición dominante, mientras que la banda más pequeña de mayor energía se asigna a las transiciones entre orbitales $\pi\pi^*$ en los anillos fenílicos. En el caso de los derivados **3-7**, donde el número de grupos fenilo o toliilo es mayor, el espectro de emisión es más complejo. Así, en el complejo **3**, la banda de emisión debida al anión GeCl_3^- es todavía evidente, aunque posiblemente esté solapada con la banda característica del catión tricoordinado $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{Me})_3]^+$. Además, la banda de emisión cuyo máximo aparece a 396 nm es más intensa con respecto a la mostrada en el complejo **2** debido al mayor número de grupos fenilo en la fosfina. Por último, en los complejos **4-6** las bandas correspondientes al anión GeCl_3^- y a los cationes $[\text{AuL}_3]^+$ están solapadas por la emisión más intensa debida a las transiciones entre orbitales $\pi\pi^*$ que son dominantes en estos casos. Mientras, el complejo **7**, presenta de forma mayoritaria la banda debida a las transiciones entre orbitales $\pi\pi^*$ en los grupos toliilo (396 nm), ya que el catión $[\text{Au}(o\text{-tol})_2]^+$ no emite,^[17] y la banda correspondiente al anión GeCl_3^- se mantiene enmascarada.

Así pues, podemos confirmar que las emisiones de los siete complejos en disolución, a temperatura ambiente, derivan de las especies que se originan en el equilibrio de disociación que tiene lugar en disolución.

En cuanto a sus propiedades luminiscentes en estado sólido, como ya se ha comentado, curiosamente sólo los compuestos estabilizados con las fosfinas más voluminosas (**3-7**) presentan luminiscencia en estado sólido, lo cual parece indicar que la interacción intermetálica no es la única responsable de la emisión, sino que está fuertemente influenciada por los ligandos fosfina involucrados. Así, a temperatura ambiente, los derivados **3** y **4** muestran una banda ancha de emisión a 663 nm (exc. 350

nm) (**3**) y 608 nm (exc. 350 nm) (**4**), respectivamente. Al bajar la temperatura a 77 K, estas bandas se desdoblaron exhibiendo dos emisiones a 472 (exc. 370 nm) y 718 nm (exc. 330 nm) en el complejo **3** y a 486 (exc. 330 nm) y 697 nm (exc. 350 nm) para el compuesto **4** (ver figura 1.10), lo que indica dos estados excitados independientes en cada caso.

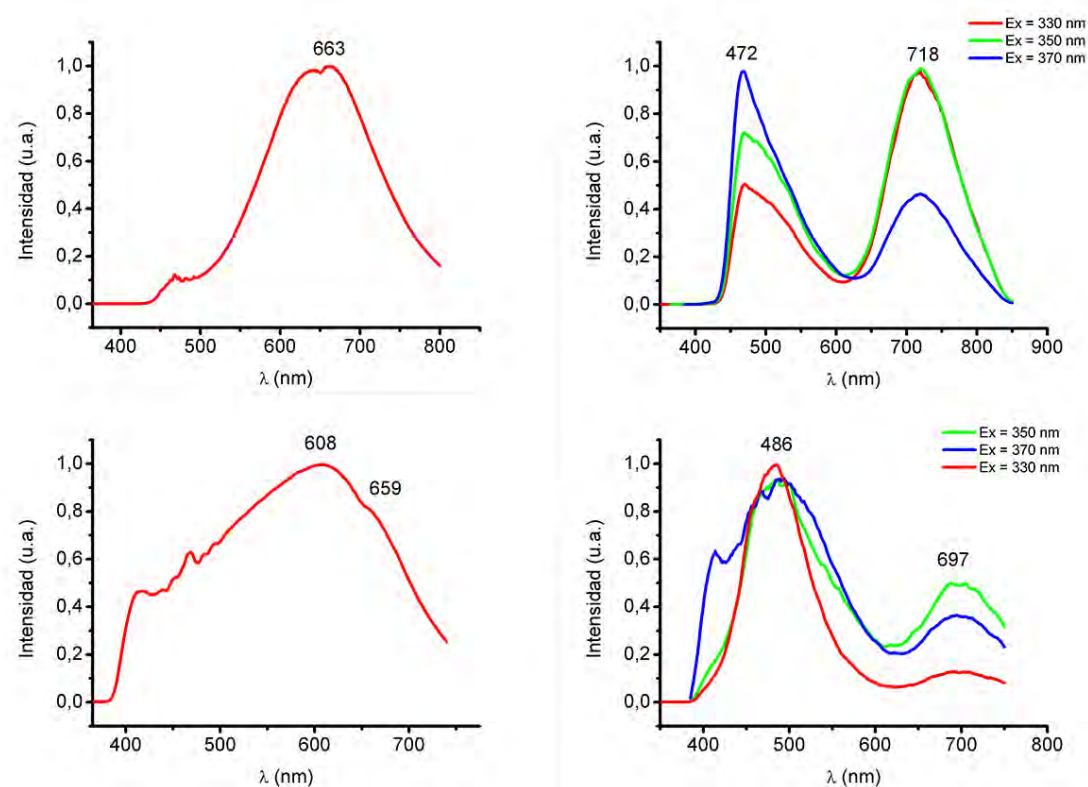


Figura 1.10. Espectros emisión del compuesto **3** a 298 K (arriba, izquierda) y a 77K (arriba, derecha); y del compuesto **4** a 298 K (abajo, izquierda) y 77 K (abajo, derecha) en estado sólido.

Ambos complejos, a baja temperatura, muestran un decaimiento monoexponencial con tiempos de vida dentro del rango de los microsegundos, con valores de 1,71 μ s la banda más energética y de 1,32 μ s la banda de menor energía para el derivado **3**; y de 3,9 μ s el máximo de mayor energía y 2,77 μ s el máximo menos energético en el caso del complejo **4**, lo que sugiere que las emisiones son debidas a procesos fosforescentes desde distintos estados excitados tripletes. De hecho, los espectros de UV-Vis de ambos complejos, en estado sólido, muestran absorciones, que no coinciden con los espectros de excitación, lo que indica la naturaleza prohibida de las transiciones que dan lugar a la luminiscencia (figura 1.11).

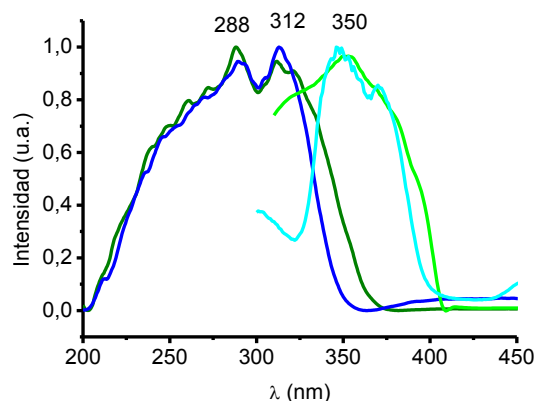


Figura 1.11. Espectro UV-Visible en estado sólido y espectros de excitación de los derivados **3** (verde) y **4** (azul).

Además de todo lo anterior, las intensidades de las bandas de emisión a 77 K, en el complejo **3**, dependen de las longitudes de onda de excitación. Así, excitaciones a altas energías producen un aumento de intensidad de la banda menos energética (718 nm), mientras que excitaciones a bajas energías resultan en emisiones a alta energía (472 nm). Este hecho se puede justificar con el diagrama de energía esquematizado de la figura 1.12, en el que se representan dos estados electrónicos vibracionalmente acoplados, y donde se puede apreciar cómo al excitar a mayor energía (línea discontinua) el electrón posee la energía suficiente para saltar al estado contiguo más estable (T_1), provocando la emisión de menor energía. Mientras que cuando se excita a menor energía (línea continua), el electrón se queda en el estado T_2 más inestable, emitiendo a una mayor energía.

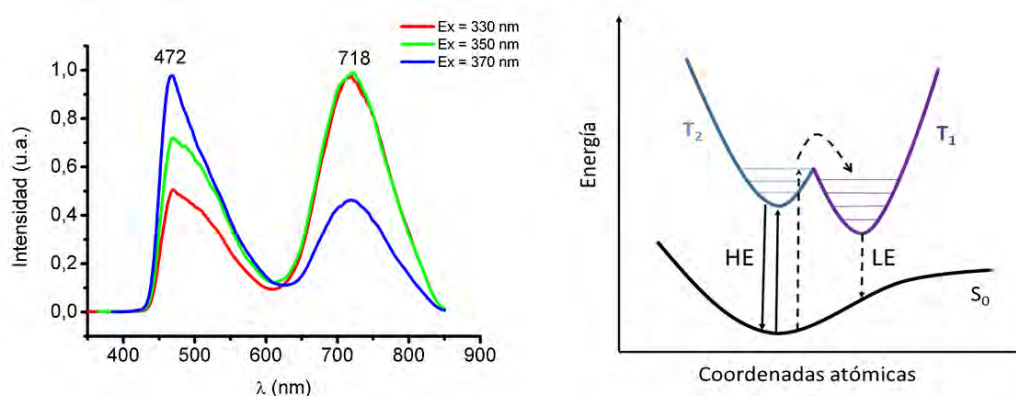


Figura 1.12. Espectro de emisión del complejo **3** en estado sólido, a 77 K (izquierda) y diagrama simplificado de superficie de la energía potencial (derecha).

El gran desplazamiento energético que sucede en las bandas de emisión del compuesto **3** entre temperatura ambiente y 77 K hace que se cubra prácticamente la totalidad del espectro visible en la emisión al variar la temperatura. Así, en la imagen siguiente se puede observar el cambio en el color de emisión, desde el verde azulado hasta el naranja, conforme va aumentando la temperatura (figura 1.13).



Figura 1.13. Variación del color de emisión al aumentar la temperatura.

Por otro lado, en el caso del complejo **4**, las bandas de emisión a alta y baja energía muestran espectros de excitación y emisión independientes, con máximos a 486 nm (exc. 330 nm), para la banda de alta energía, y a 697 nm (exc. 350 nm), para la de menor energía, lo cual, sugiere la existencia de dos estados excitados totalmente independientes. En este caso, también, las emisiones tienen tiempos de vida del orden de microsegundos lo que sugiere procesos fosforescentes. Así pues, la existencia de los dos estados excitados triplete en estos complejos puede estar relacionada con la existencia de dos distorsiones diferentes en la molécula, distorsiones que, como veremos, han sido estudiadas teóricamente más adelante (véase apartado 1.5, pág. 59).

En el caso de los complejos $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{P}(p\text{-tol})_3$ (**5**), $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (**6**)), la luminiscencia en estado sólido de estos derivados difiere de los anteriores, ya que emiten en una zona más energética y no sufren un desdoblamiento de las bandas de emisión al descender la temperatura, a pesar de su parecido tanto en su disposición estructural como en el volumen de los ligandos fosfina. Así, a temperatura ambiente el espectro de emisión del complejo **5** presenta una banda de emisión a 504 nm (exc. 350 nm) que al bajar la temperatura a 77 K se desplaza a 477 nm (exc. 350 nm), emitiendo a mayor energía (ver figura 1.15). El origen de este desplazamiento a mayor energía no se conoce con exactitud, pero se suele explicar a través del fenómeno de *rigidocromismo*,^[29–31] que consiste en el desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores energías relacionado con la rigidez del medio al descender la temperatura. Por el contrario, el complejo **6**

exhibe una banda de emisión, a temperatura ambiente, a 500 nm (exc. 366 nm), que se desplaza a menores energías, 530 nm (exc. 340 nm), al realizar la medida a 77 K, como es habitual, en este tipo de medida.

Por otro lado, el comportamiento del derivado $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (7) difiere de los anteriores, probablemente debido a su diferencia estructural, que radica en que el centro de oro solo se coordina a dos ligandos $\text{P}(o\text{-tol})_3$. Así, a temperatura ambiente no presenta luminiscencia, mientras que al descender la temperatura a 77 K muestra una banda de emisión a 480 nm (exc. 313 nm) (ver figura 1.15). Este comportamiento es debido, probablemente, a una transición centrada en el átomo de oro como consecuencia de su tricoordinación. Así, tal y como se ha descrito,^[17] las especies de oro tricoordinadas muestran una geometría trigonal plana que provoca la disminución del gap energía HOMO-LUMO, respecto a las especies de oro con geometría lineal, las cuales no son, en principio luminiscentes, debido a transiciones centradas en el metal.

En estos tres últimos casos, la emisión también se relaciona a procesos fosforescentes, ya que en todos ellos el tiempo de vida tanto a temperatura ambiente como a 77 K es del orden de microsegundos (ver tabla 1.3).

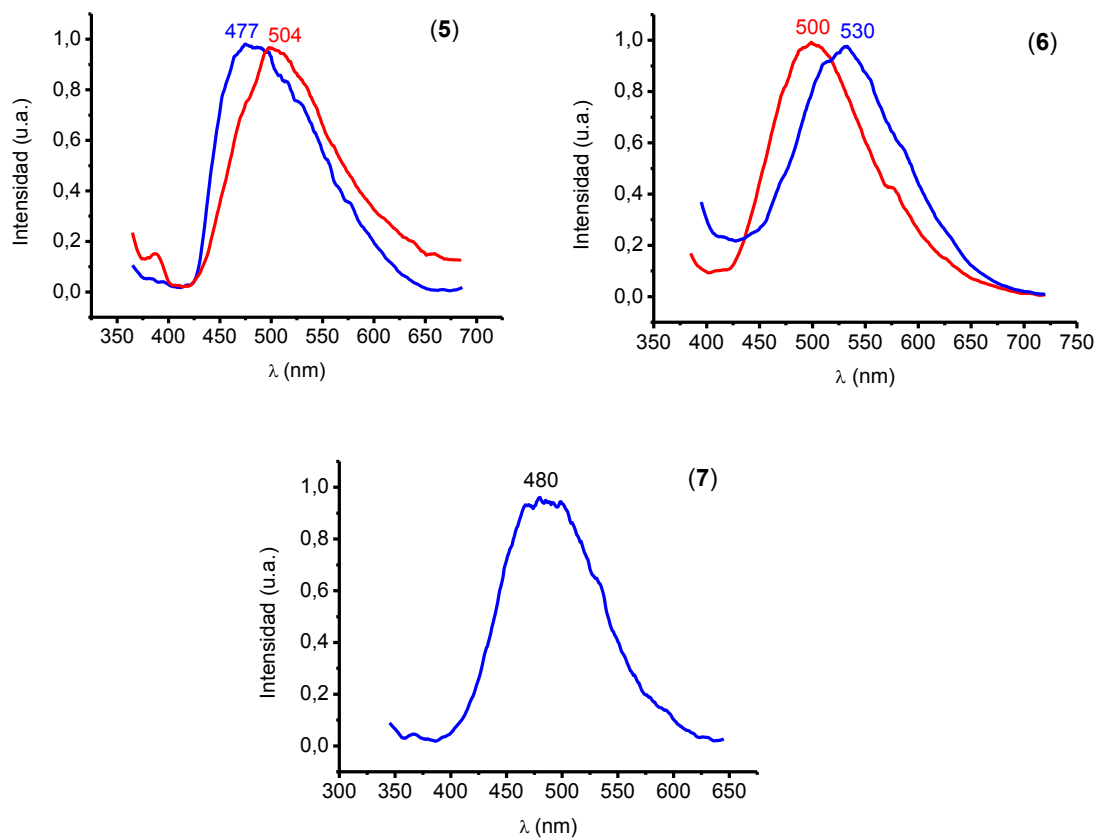


Figura 1.15. Espectros de emisión de los compuestos $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)((\text{P}(p\text{-tol})_3)_3)]$ (5), $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)((\text{P}(m\text{-tol})_3)_3)]$ (6) y $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)((\text{P}(o\text{-tol})_3)_2)]$ (7) a temperatura ambiente (rojo) y a 77 K (azul) en estado sólido.

Compuesto	UV-Vis (ϵ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹])	Emisión [nm] (λ_{abs})			τ (μ s) (77K)	Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
		Acetonitrilo	Sólido			
			RT	77K		
1	201 (1.31·10 ⁴) 225 (4.87·10 ³)	534 (250)	-	-	-	164
2	198 (1.01·10 ⁵) 218 (6.5·10 ⁴) 265 (4.45·10 ³)	396 (250) 531 (250)	-	-	-	146
3	200 (7.7·10 ⁴) 223 (3.2·10 ⁴) 266 (4.1·10 ³)	396 (250) 533 (250)	663 (350)	469 (370) 718 (330)	1.71 1.32	87
4	201 (1.2·10 ⁵) 268 (1.41·10 ⁴)	395 (250) 464 (250) 525 (250)	608 (350)	486 (330) 697 (350)	3.9 2.77	77
5	197 (2.51·10 ⁵) 248 (5.7·10 ⁴) 278 (1.6·10 ⁴)	402 (250) 467 (250) 529 (250)	504 (350)	477 (350)	0.577*	74
6	198 (2.31·10 ⁵) 280 (7.4·10 ³)	396 (250) 464 (250) 497 (250)	500 (366)	530 (340)	3.74	67
7	197 (3.1·10 ⁵) 247 (5·10 ⁴) 279 (1.1·10 ⁴)	396 (250) 460 (250)	-	480 (313)	1.44	30

Tabla 1.3. Propiedades ópticas y conductividades de los derivados 1 - 7.

*Tiempo de vida registrado a temperatura ambiente.

Además de todo lo anterior, en el caso de los derivados **4** y **5** se observa un comportamiento peculiar ya que al someterlos a una ligera presión con una espátula, se produce un cambio en el color de su luminiscencia. Este fenómeno se denomina Mecanocromismo y se define como un cambio en la luminiscencia en respuesta a un estímulo mecánico como moler o aplastar y que puede inducir a transiciones de fase en estado sólido o a transformaciones químicas. Este fenómeno es más conocido en compuestos orgánicos como colorantes, cristales líquidos y polímeros.^[32-35] Sin embargo, en los últimos años, el estudio de este fenómeno en compuestos organometálicos va en aumento, habiéndose descrito en complejos que presentan metales como Zn(II), Pt(II), Ag(I), Cu(I), Al(III) e Ir(III),^[36] además de en complejos de oro mono- y bi-nucleares,^[37] y en los que este comportamiento se relaciona normalmente con la formación o ruptura de contactos metálicos intermoleculares, interacciones π - π entre anillos o cambios en la conformación molecular.

De esta forma, cuando la especie cristalina del compuesto **4** es molida en un mortero se puede observar un fuerte cambio en la emisión, desde el naranja hasta el amarillo. Como se representa en la figura 1.16, la banda ancha de emisión a 608 nm (línea de color rojo) correspondiente a la especie cristalina desaparece por completo y aparece una banda más estrecha centrada en 500 nm (línea gris). Este estímulo mecánico provoca un desplazamiento de la banda de emisión de 3552.6 cm^{-1} . De la misma manera, el complejo **5**, experimenta un desplazamiento importante aunque menor, emitiendo en el amarillo en la fase cristalina (504 nm) y apareciendo una banda más estrecha a 480 nm (verde) cuando lo sometemos a presión manual, con un desplazamiento de la banda de emisión de 992.1 cm^{-1} .

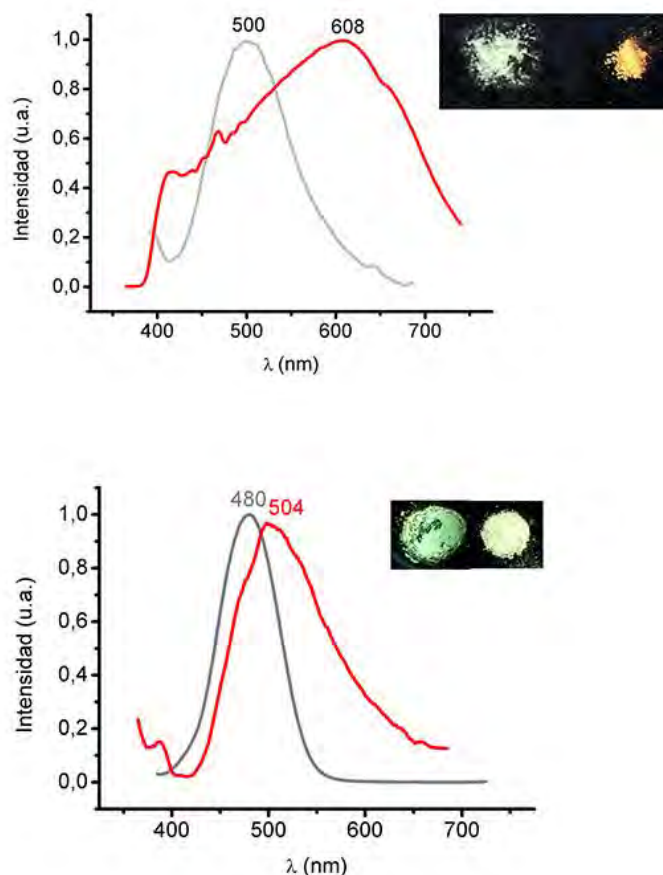


Figura 1.16. Espectros de emisión de los compuestos **4** (arriba) y **5** (abajo) a temperatura ambiente, antes (rojo) y después (gris) de ser sometidos a presión.

Con objeto de dar una explicación a este hecho, se llevó a cabo un estudio de espectroscopia por difracción de rayos X de polvo (figura 1.17). En estos difractogramas se puede observar como antes y después de la molienda de las muestras, los patrones son idénticos, lo que nos permite descartar procesos de cambios de fase. El apreciable ensanchamiento de las bandas en el espectro de los derivados sometidos a presión es consistente con un cierto grado de amorfización parcial. Por lo tanto, proponemos que el cambio de la luminiscencia observado es debido a una interconversión parcial entre la fase cristalina y una fase amorfa.

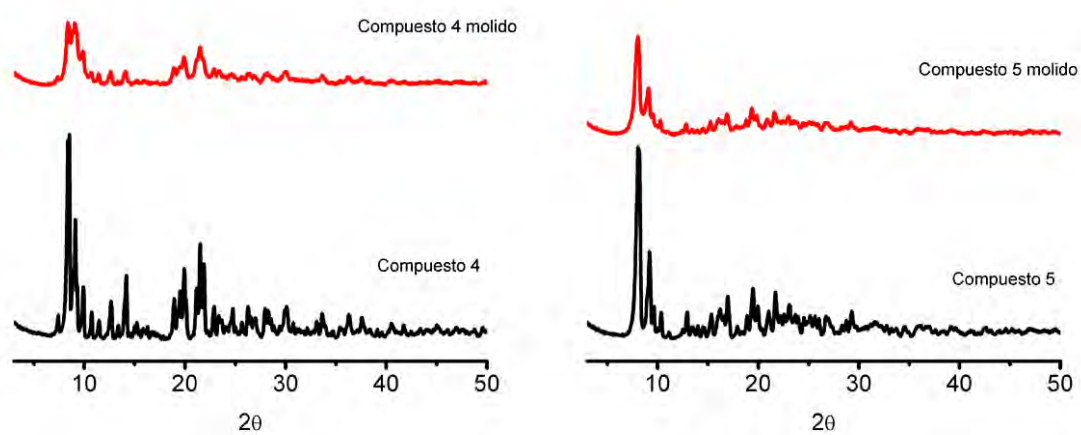


Figura 1.17. Patrones de difracción de rayos X en polvo de los compuestos **4** (izquierda) y **5** (derecha) antes de someterlos a presión (negro) y después (rojo).

1.5. Estudio teórico de los derivados $[Au(GeCl_3)L_3]$.

Como se ha comentado en el apartado anterior, los complejos **3** y **4** muestran dos bandas de emisión independientes cuando se registra el espectro a baja temperatura y en estado sólido, mientras que los complejos **1** y **2** no presentan propiedades luminiscentes en estas condiciones. Así, con el propósito de conocer el origen de las propiedades ópticas de estos derivados de oro que presentan interacción con el germanio, se han realizado una serie de cálculos teóricos a distintos niveles. Así, en primer lugar, se ha llevado a cabo una optimización estructural del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados triplete de menor energía, a nivel MP2 (teoría de la perturbación Møller-Plesset de segundo orden; *second order Møller-Plesset perturbation theory*) y SCS-MP2 (teoría de la perturbación Møller-Plesset de segundo orden-componente de spin escalada; *spin-component-scaled second order Møller-Plesset perturbation theory*), para un modelo sencillo (modelo A) (figura 1.18), en el que sustituimos los grupos metilo y fenilo de las fosfinas por átomos de hidrogeno. De esta forma, podemos conocer el papel que juegan los centros metálicos oro y germanio en el proceso de excitación, sin la influencia de los sustituyentes de los ligandos fosfina. En segundo lugar, con el fin de verificar la influencia que ejercen dichos sustituyentes en las distorsiones encontradas en los estados excitados triplete, se ha llevado a cabo la optimización de la molécula completa con el ligando trifenilfosfina $[Au(GeCl_3)(PPh_3)_3]$ (**4a**) a nivel ONIOM(MP2/UFF) tanto en el estado fundamental (S_0) como en los dos estados excitados triplete de menor energía (T_1 y T_2). De esta forma, podemos obtener una disposición estructural de los estados excitados, similar a la que deberían mostrar experimentalmente, lo cual, nos permite calcular las energías de emisión con mayor precisión, haciendo uso del nivel de cálculo SCS-CC2. Además, hemos calculado las energías de emisión a nivel TD-DFT con el fin de compararlas con las obtenidas experimentalmente y con las obtenidas a nivel teórico SCS-CC2.

Así, en la tabla 1.4, se muestra un resumen de las longitudes de enlace y los ángulos más importantes de la estructura molecular en el estado fundamental del complejo **4** y de los sistemas modelo (modelo A y **4a**) tanto en el estado fundamental (S_0) como en los estados excitados (T_1 y T_2). Los parámetros estructurales obtenidos para el modelo A, a nivel MP2 y a nivel SCS-MP2, en el estado fundamental concuerdan bien con los datos experimentales. En ambos casos, la estructura molecular muestra una simetría C_{3v} , en la

que tanto el oro como el centro de germanio presentan un entorno de coordinación tetraédrico. Las distancias Au-Ge calculadas están en el rango de 2,44 a 2,50 Å, mientras que las longitudes de enlace experimentales son ligeramente más largas (2,50-2,55 Å). Del mismo modo, las distancias Ge-Cl y Au-P calculadas teóricamente están de acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente. El resto de los parámetros estructurales más importantes (ángulos y ángulos diedros) también concuerdan con los experimentales, excepto el ángulo diedro P-Au-Ge-Cl (cerca de 0° a nivel MP2 y SCS-MP2, frente a 40.7° experimental), debido al impedimento estérico producido por los grupos fenilo del ligando trifenilfosfina en el complejo **4** (figura 1.18).

Como se ha mencionado en el apartado anterior, los complejos **3** y **4**, muestran dos bandas de emisión independientes, con tiempos de vida del orden de microsegundos, lo cual nos ha llevado a calcular los dos posibles estados excitados triplete responsables de dichas emisiones, tanto a nivel MP2 como a nivel SCS-MP2. Las distorsiones estructurales y las estructuras electrónicas de estos estados excitados optimizados pueden estar relacionados con el origen de las emisiones encontradas experimentalmente y contribuir a la explicación de las propiedades fotofísicas observadas para este tipo de complejos.

En primer lugar, las estructuras moleculares optimizadas de los estados excitados triplete más bajos en energía (T_1 y T_2) para el modelo simplificado $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PH}_3)_3] \mathbf{A}$, muestran, a ambos niveles teóricos, una fuerte distorsión en el entorno de coordinación del Au(I), si las comparamos a la disposición encontrada en el estado fundamental.

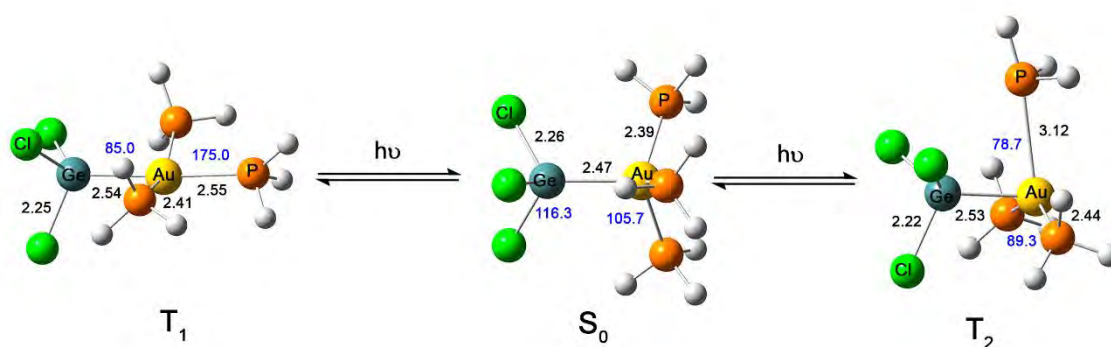


Figura 1.18. Estructuras optimizadas a nivel MP2 para un modelo sencillo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PH}_3)_3] \mathbf{A}$, en el estado fundamental S_0 (centro) y en los estados excitados triplete de menor energía T_1 (izquierda) y T_2 (derecha). Se muestran algunas distancias (Å) (negro) y ángulos (°) (azul) seleccionados.

De esta manera, en el caso del triplete de menor energía (T_1) se observa una distorsión en forma de "T" en el fragmento AuP_3 . Es importante señalar que la orientación de la distorsión se produce en la dirección del enlace Au-Ge (distorsión longitudinal), dando lugar a un gran aumento en uno de los ángulos P-Au-Ge (de 105° a 175°) y a una orientación de la forma de "T" opuesta al enlace Au-Ge (ver figura 1.18). Sorprendentemente, la distorsión encontrada cuando se optimiza el segundo estado excitado triplete (T_2) es también una distorsión en forma de "T" de la unidad AuP_3 , pero en este caso, la orientación de la distorsión ocurre en un plano perpendicular (distorsión transversal) al enlace Au-Ge, dando lugar, de nuevo, a una distorsión en forma de "T" pero en un plano diferente. También merece la pena mencionar que la unidad $GeCl_3^-$ no sufre cambios estructurales importantes en ninguno de los dos estados excitados triplete T_1 y T_2 optimizados, y se mantiene en una disposición estructural similar a la calculada en el estado fundamental. Por lo tanto, estos cambios en el entorno de coordinación del oro sugieren que ambas emisiones fosforescentes se centran principalmente en este metal, mientras que el centro de germanio jugaría un papel secundario en este contexto. Por ello, las distancias Au-Ge y Au-P son ligeramente más largas en las estructuras optimizadas de los estados excitados si se comparan con la estructura del estado fundamental, mientras que las distancias Ge-Cl son casi iguales en los tres estados, tanto a nivel MP2 como a nivel SCS-MP2.

Los ángulos P-Au-Ge cambian de 105.7° (MP2) o 106.5° (SCS-MP2) en el estado fundamental a 85.0° y 175.0° (MP2) o 88.9° y 147.9° (SCS-MP2) en el primer triplete T_1 , y 89.3° y 78.7° (MP2) o 91.9° y 77.2° (SCS-MP2) en el segundo triplete T_2 . Los ángulos P-Au-P cambian de 112.9° (MP2) o 112.3° (SCS-MP2) en el estado fundamental a 92.1° y 156.5° (MP2) o 93.6° y 169.7° (SCS-MP2) en el estado T_1 estado, y 107.7° y 143.5° (MP2) o 104.3° y 151.3° (SCS-MP2) en el estado T_2 (véase la figura 1.18 y tabla 1.4).

	Au-Ge	Au-P	Ge-Cl	P-Au-P	P-Au-Ge	Cl-Ge-Au	P-P-P-Au	Ge-Cl-Cl-Cl	P-Au-Ge-Cl
A S₀ ^[a]	2.47	2.39	2.26	112.9	105.7	116.3	29.3	44.7	0.0
A T₁ ^[a]	2.54	2.41-2.55	2.23-2.27	92.1, 156.5	85.0, 175.0	112.0, 116.4	15.35	43.3	5.7, 16.7, 38.7
A T₂ ^[a]	2.53	3.12, 2.44	2.22	107.7, 143.5	89.3, 78.7	114.0	5.11	42.2	71.8, 62.4, 45.8
A S₀ ^[b]	2.44	2.38	2.19	112.3	106.5	116.2	30.64	44.59	0.022
A T₁ ^[b]	2.46	2.44, 2.45	2.18	93.6, 169.7	88.9, 147.9	114.5, 115.9	5.02	43.42	0.078, 24.9
A T₂ ^[b]	2.49	3.7, 2.36	2.17	104.3, 151.3	77.24, 91.9	111.8, 114.5	4.25	40.55	42.12, 62.1, 75.8
4	2.55	2.40-2.42	2.25	109.7-117.4	102.4-106.3	117.5-123.7	27.5	49.6	40.7
4a S₀	2.50	2.45	2.26	106.1-115.5	104.7-108.7	116.7-118.4	31.85	46.55	33.23
4a T₁	2.51	2.50-2.54	2.22	109-130.2	91.4-98.2	111.4-118.8	9.8	42.54	26.4, 33.7, 34.5
4a T₂	2.52	2.51-2.59	2.22	107.0-143.2	80.5-103.8	110.0-116.0	0.073	42.2	27.2, 36.7, 46.9

Tabla 1.4. Selección de parámetros estructurales para el derivado **4** y para los sistemas modelos **A** (nivel MP2 o SCS-MP2) y **4a** (a nivel ONIOM (MP2

/UUF)) en el estado fundamental (S₀) y en los estados excitados triplete de menor energía (T₁ y T₂). Las distancias están en angstrom (Å); ángulos y ángulos diedros en grados (°). ^[a] nivel MP2. ^[b] nivel SCS-MP2.

Por otro lado, se han analizado las estructuras electrónicas para el modelo sencillo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PH}_3)_3]$ A en el estado fundamental (S_0) y el primer y segundo triplete (T_1 y T_2). Así, el análisis del carácter de los orbitales frontera en los diferentes estados, también apoya la idea de la existencia de dos emisiones fosforescentes centradas en el oro. No obstante, previamente, y con objeto de una mejor comprensión, es importante analizar el diagrama de los orbitales frontera para los fragmentos $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$ y $[\text{GeCl}_3]^-$ por separado.

Así, los complejos de oro(I) tricoordinados, en su estado fundamental presentan una geometría trigonal plana (D_{3h}) (ver figura 1.19).^[12] En los que el orbital ocupado de mayor energía, HOMO, es un estado electrónicamente degenerado que contiene cuatro electrones. En el proceso de excitación, un electrón es promocionado desde este orbital e' al orbital $6p_z$, LUMO, quedando uno de los orbitales degenerados con un solo electrón. Así, el estado excitado, sufre una distorsión en forma de T, que provoca la ruptura de la degeneración, de manera que el orbital $5d_{xy}$ se estabiliza y el $5d_{x^2-y^2}$ se desestabiliza. Es decir, se produce un **efecto de Jahn-Teller de primer orden**.

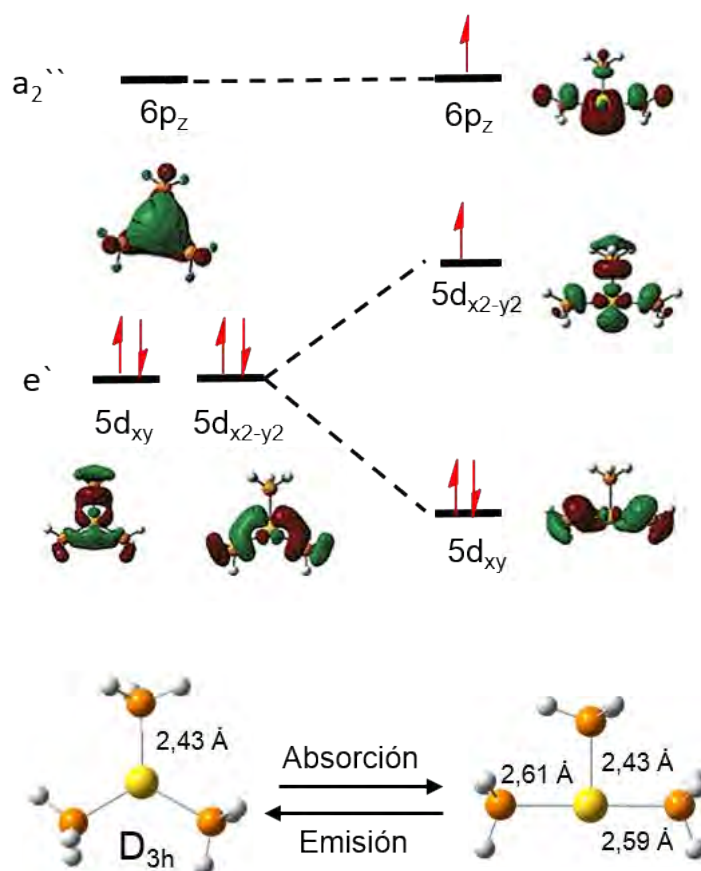


Figura 1.19. Diagrama de orbitales moleculares del fragmento tricoordinado de oro(I), $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$.

Por otro lado, los fragmentos aniónicos tricoordinados, $[\text{MCl}_3]^-$, en el estado fundamental, deberían presentar una geometría trigonal plana (D_{3h}) (ver figura 1.20), pero el sistema evoluciona distorsionándose a una simetría C_{3v} , piramidal trigonal.^[14] Esto ocurre, por la combinación de un orbital s y otro p, para formar un orbital mixto s/p que provoca que el par electrónico, que originalmente se debiera encontrar en el orbital s, se estabilice. A esta distorsión se le denomina **efecto Jahn-Teller de segundo orden**.

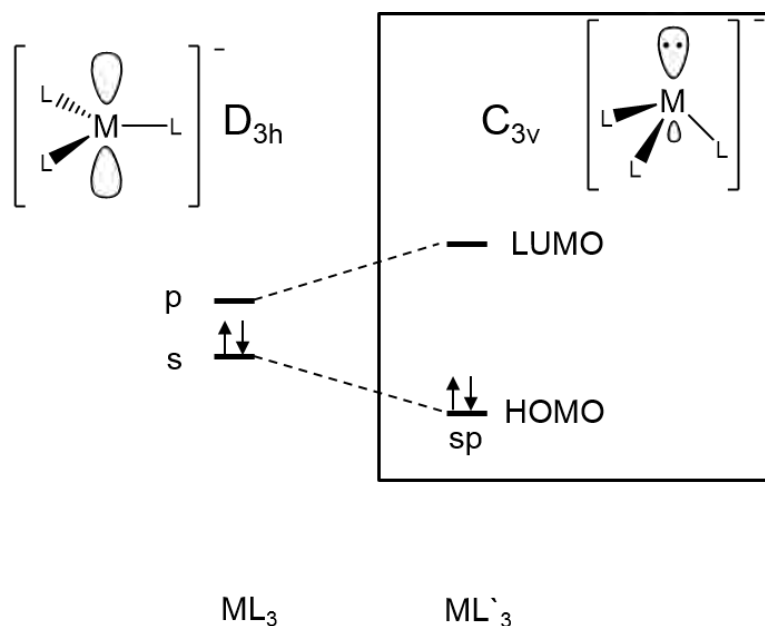


Figura 1.20. Esquema cualitativo de orbitales moleculares del fragmento MCl_3^- ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$ y Pb).

Una vez analizada la geometría de los fragmentos por separado, analizamos el diagrama de orbitales moleculares para el modelo sencillo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PH}_3)_3]$ **A** en el estado fundamental. En éste, observamos que el orbital HOMO está formado principalmente por un orbital $5d_{z^2}$ del Au(I) y un orbital mixto $5s/5p$ del Ge(II), y pertenece a la representación irreducible a_1 del grupo de simetría C_{3v} . Esta contribución del Ge(II) al HOMO muestra que la distorsión Jahn-Teller de segundo orden que ocurre en el fragmento $[\text{GeCl}_3]^-$ y que provoca la formación del orbital mixto s/p en simetría C_{3v} , se mantiene aunque el oro este presente. Además, la formación del enlace Au-Ge desestabiliza el orbital ocupado $5d_{z^2}$ del Au(I) ya que se mezcla con el orbital híbrido $5s/5p$ del Ge(II). Así, el orbital HOMO-1 del modelo **A** está formado por los orbitales degenerados e , que consisten en los orbitales $5d_{x^2-y^2}$ y $5d_{xy}$ del oro, los cuales en el complejo tricoordinado, $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$, formaban el orbital HOMO. La mayor energía del

orbital $5d_{z^2}$ en comparación al fragmento $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$ libre podría deberse a la formación del enlace Au-Ge en el eje z que daría lugar a mayores repulsiones interelectrónicas que desestabilicen a este orbital.

La principal diferencia entre el diagrama de orbitales del modelo **A** y el de los fragmentos, en el estado fundamental, es el cambio tan significativo que existe en la energía de los orbitales $5d$ del átomo de Au(I). En el fragmento libre $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$, los orbitales $5d_{x^2-y^2}$ y $5d_{xy}$ son los orbitales ocupados de mayor energía (HOMO), mientras que en el modelo **A**, el HOMO es el orbital $5d_{z^2}$ y los orbitales degenerados pasan a ser el HOMO-1. Por otra parte, el orbital vacío de menor energía (LUMO) para el modelo **A** consiste en un orbital híbrido $6s/6p$ del Au(I), sin contribución del Ge(II) (ver figura 1.21).

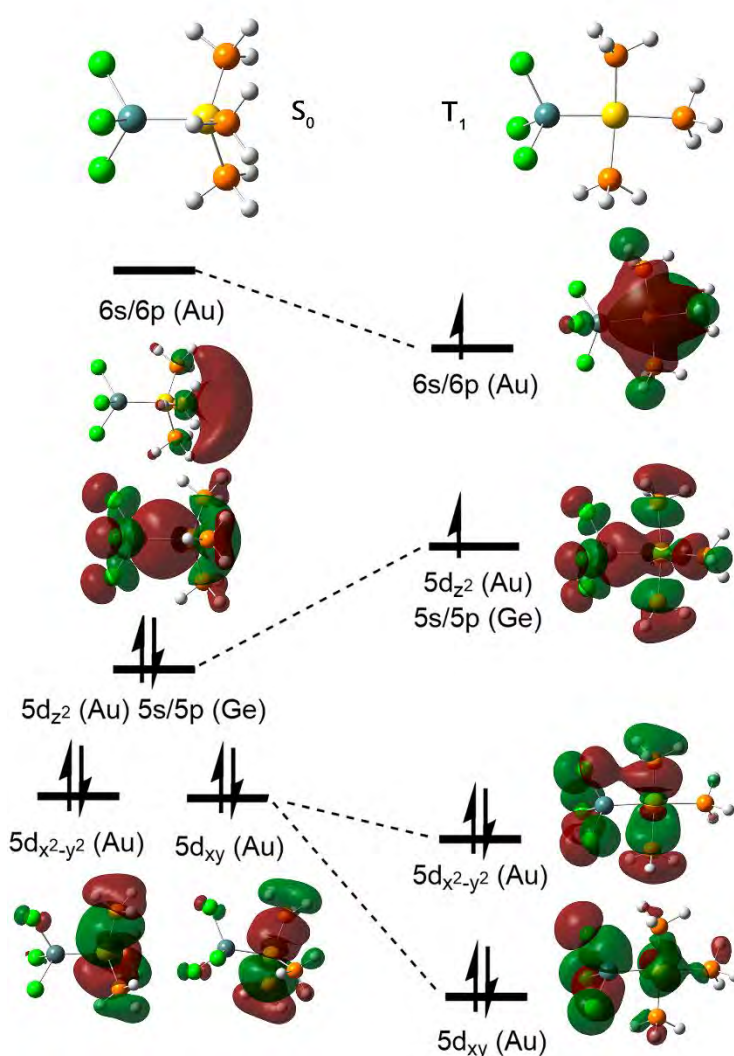


Figura 1.21. Diagrama de orbitales moleculares frontera para el estado fundamental S_0 (izquierda), y el estado excitado triplete de menor energía T_1 (derecha) para el modelo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PH}_3)_3]$ (**A**).

Cuando se produce la excitación desde el estado fundamental (S_0) al estado excitado triplete más bajo en energía (T_1), un electrón es promocionado desde el HOMO del S_0 al orbital molecular ocupado, con un solo electrón, de mayor energía (SOMO). El análisis de la estructura electrónica del modelo **A** en el T_1 muestra que este orbital SOMO tiene un carácter 6s/6p de Au(I). El siguiente orbital de menor energía, SOMO-1, consiste en una contribución mixta correspondiente al orbital $5d_{z^2}$ del Au(I) y $5s/5p$ del Ge(II), el cual se desestabiliza con respecto al HOMO del estado fundamental, provocando una disminución en la diferencia de energía entre los orbitales frontera del primer estado triplete. La participación del orbital mixto $5s/5p$ del Ge(II) en el orbital SOMO-1, sugiere que el efecto Jahn-Teller de segundo orden, que ocurría en el estado fundamental, se mantiene en el primer estado excitado, T_1 . Por lo tanto, la simetría C_{3v} del fragmento de germanio permanece inalterada en el estado excitado. Además, se observa un efecto Jahn-Teller de primer orden debido a la ruptura de la degeneración de los orbitales $5d_{xy}$ y $5d_{x^2-y^2}$ a causa de la distorsión estructural que sufre el centro de oro, lo que conduce a una estabilización adicional de ambos orbitales con respecto a sus energías en el estado fundamental (véase figura 1.21). Por lo tanto, la emisión fosforescente encontrada a baja energía para los compuestos **3** y **4** estaría relacionada con una doble distorsión Jahn-Teller.

Por otro lado, si se examina el diagrama de orbitales moleculares frontera del segundo estado excitado triplete (T_2) y se compara con la disposición de los orbitales en el estado fundamental, se observa que cuando se excita el electrón y la estructura se distorsiona a la ya mencionada disposición transversal, también se produce una ruptura de la degeneración de los orbitales $5d_{xy}$ y $5d_{x^2-y^2}$ (ver figura 1.22). Sin embargo, aunque las distorsiones en los estados T_1 y T_2 son similares, ocurren en direcciones opuestas, lo cual afecta a las energías relativas de estos orbitales, siendo opuestas en T_1 y T_2 , lo que conduce a que el orbital $5d_{xy}$ tenga mayor energía que el orbital $5d_{x^2-y^2}$ en el segundo triplete. De nuevo, el orbital SOMO-1 es un orbital mixto constituido por el orbital $5d_{z^2}$ del Au(I) y $5s/5p$ del Ge(II), pero en este caso aparece a menor energía que en el primer triplete, conduciendo a una diferencia de energía entre SOMO y SOMO-1 mayor, lo que está de acuerdo con la banda de emisión que se observa experimentalmente, a mayor energía, para los complejos **3** y **4**. Por lo tanto, en el segundo triplete también se produce un doble efecto Jahn-Teller responsable del proceso de fosforescencia de mayor energía encontrado experimentalmente.

Finalmente, se puede afirmar que la doble fosforescencia observada experimentalmente, para estos sistemas moleculares, con interacción Au-Ge, surge de una cuádruple distorsión Jahn-Teller en los complejos **3** y **4**, es decir, dos distorsiones para cada una de las emisiones de ambos complejos.

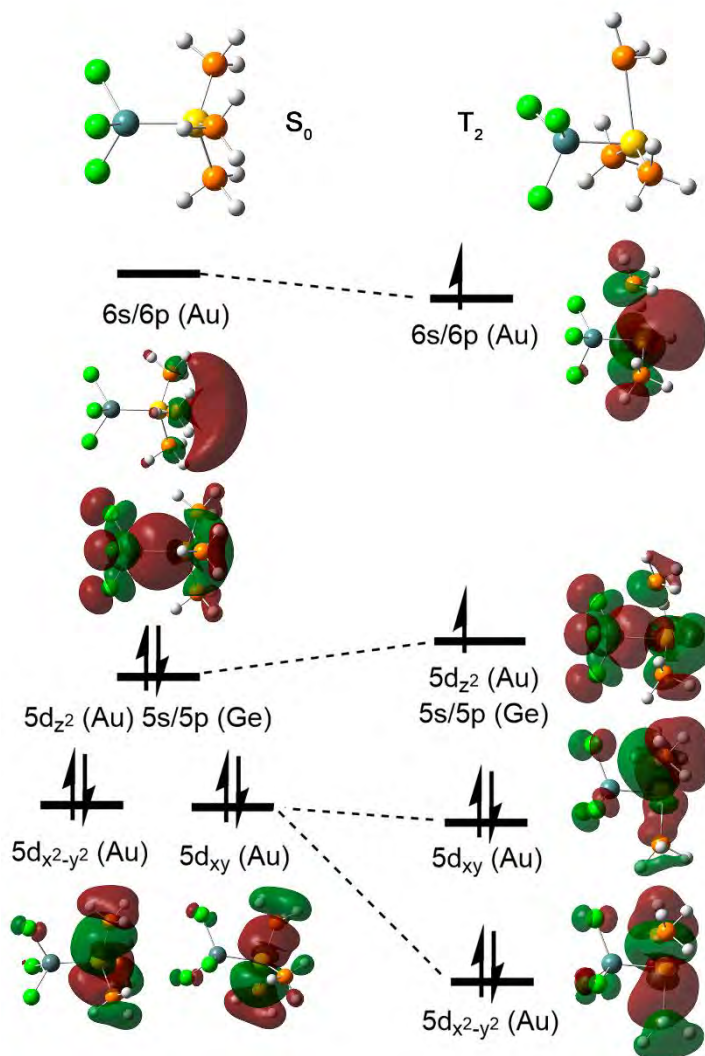


Figura 1.22. Diagrama de orbitales moleculares frontera para el estado fundamental S_0 (izquierda), y el segundo estado excitado triplete de menor energía T_2 (derecha) para el modelo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PH}_3)_3]$ (**A**).

Con el fin de verificar que el modelo sencillo **A** es coherente con el comportamiento fotofísico observado experimentalmente para los complejos **3** y **4**, se ha llevado a cabo la optimización estructural del modelo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ **4a**, que representa al complejo **4**, a nivel ONIOM(MP2/UFF) en el estado fundamental (S_0) y los dos primeros estados excitados triplete (T_1 y T_2) (ver figura 1.23). Además, se han calculado las energías de

emisión teóricas tanto en el primer estado excitado triplete como en el segundo, a nivel SCS-CC2 y TD-DFT.

La optimización del modelo **4a** a nivel ONIOM(MP2/UFF) en los diferentes estados S_0 , T_1 y T_2 da lugar a cambios estructurales similares a los obtenidos para el modelo simplificado **A**. En ambos estados excitados triplete (T_1 y T_2), el centro de germanio se mantiene casi inalterado, mientras que, una vez más, se observan las distorsiones en forma de “T”, en dirección longitudinal y transversal en el centro de oro en los estados T_1 y T_2 , siendo los ángulos P-Au-P de 107° y 143.2° , y 130.2° y 109° , respectivamente.

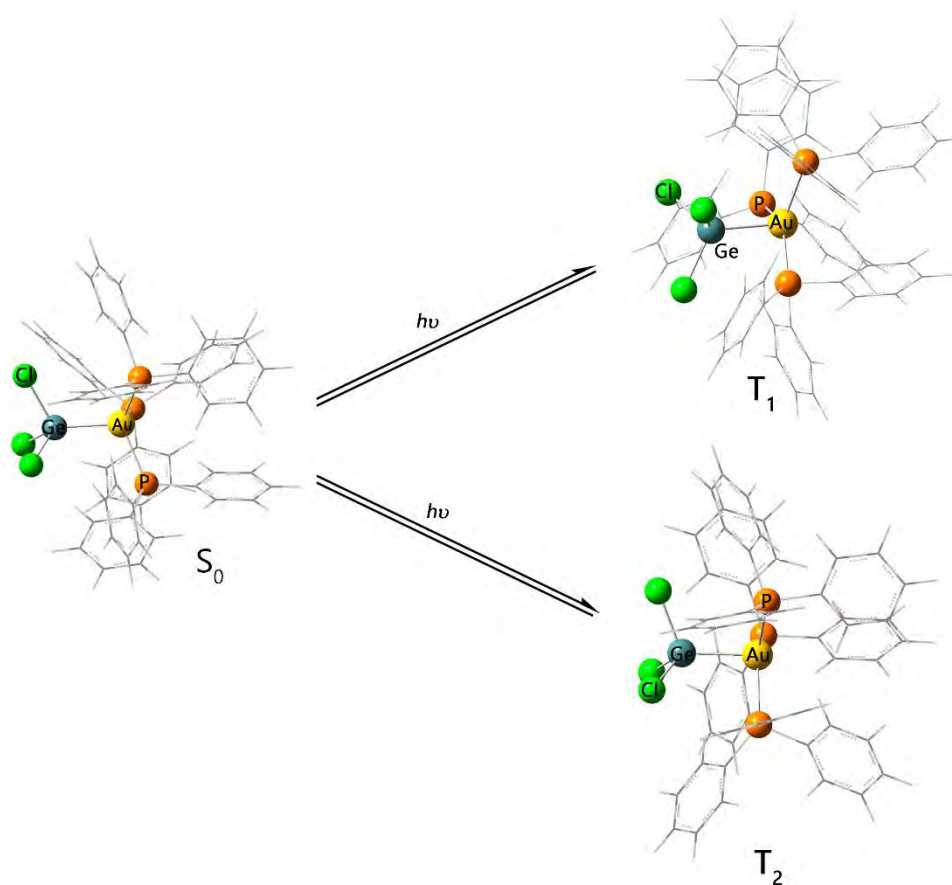


Figura 1.23. Estructuras optimizadas a nivel ONIOM(MP2/UFF) para el modelo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ **4a**, en el estado fundamental S_0 (izquierda) y en los estados excitados triplete de menor energía T_1 (derecha arriba) y T_2 (derecha abajo).

Por último, utilizando las estructuras optimizadas en los estados excitados triplete T_1 y T_2 , para el modelo **4a**, se han calculado los valores de la energía de emisión a nivel SCS-CC2. Los resultados muestran que las emisiones obtenidas teóricamente coinciden perfectamente con los valores experimentales, siendo 695 nm para T_1 y 482 nm para T_2 (teórico) y 697 nm y 486 nm (experimental). También, se han realizados estos cálculos a nivel TD-DFT obteniendo, de nuevo, una buena predicción de las energías de emisión, siendo 698 y 511 nm las energías de emisiones de T_1 y T_2 , respectivamente (ver tabla 1.5).

	$\lambda_{\text{emisión}} \text{ (nm)}$		
	Experimental	SCS-CC2	TD-DFT
T_1	697	695	698
T_2	486	482	511

Tabla 1.5. Longitudes de emisión obtenidas experimental y teóricamente.

1.6. Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas del complejo $[Au(GeCl_3)_2(PPh_2pyH)(PPh_2py)]$ (8).

Siguiendo la estrategia sintética hasta ahora utilizada, nos propusimos la preparación de compuestos análogos a los descritos en los apartados anteriores, del tipo $[Au(GeCl_3)L_3]$, pero utilizando como ligando auxiliar la fosfina terciaria difenilpiridilfosfina, PPh_2py , con objeto de comprobar si la presencia de un heteroátomo influía, bien en la estructura final del producto obtenido, o bien en sus propiedades. Así, ensayamos la reacción entre $[AuCl(tht)]$, $GeCl_2 \cdot diox$ y PPh_2py en proporción molar 1:1:3. Dicha reacción no condujo a la obtención del complejo buscado $[Au(GeCl_3)(PPh_2py)_3]$, obteniéndose una mezcla de compuestos que se identificaron como $[AuCl(PPh_2py)]$, compuesto ya descrito anteriormente,^[38] y un complejo cuyos datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con una estequiometría $[Au(GeCl_3)_2(PPh_2pyH)(PPh_2py)]$ (8), en el que una de las fosfinas toma un protón, probablemente, del agua que pueda tener el disolvente utilizado.

Así, su espectro de IR empleando Nujol muestra las bandas debidas al fragmento $GeCl_3^-$ a 327 cm^{-1} (m);^[18] a los modos de vibración de tensión $\nu(C-P)$ y $\nu(Au-P)$ a 360 (m) y 505 cm^{-1} (m); y $\nu(N-H)$ a 3599 cm^{-1} (d).^[19] Además, la presencia del fragmento aniónico de $GeCl_3^-$ se hace evidente en su espectro de masas MALDI-TOF(-) ya que muestra el pico correspondiente a dicho anión a $m/z = 178.8$ (100%). Por otra parte, en el espectro de masas MALDI-TOF(+) se observa el pico atribuido al catión $[Au(PPh_2py)_2]^+$ a $m/z = 732$ (100%).

Además, su espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en acetona- D_6 a temperatura ambiente presenta una señal ancha a 23.9 ppm, probablemente debido a la existencia de equilibrios en disolución. Sin embargo, cuando registramos el espectro a 203 K aparecen dos singletes correspondientes a dos tipos de átomos de fósforo inequivalentes a 26.6 y 28.6 ppm (ver figura 1.24), lo cual indica la inequivalencia de los ligandos fosfina pues uno de ellos contiene el grupo piridina protonado. Finalmente, el espectro de RMN de 1H en acetona- D_6 muestra las señales correspondientes a las resonancias de los protones de los grupos aromáticos fenilo y piridina entre 8.82 y 7.23 ppm (ver parte experimental).

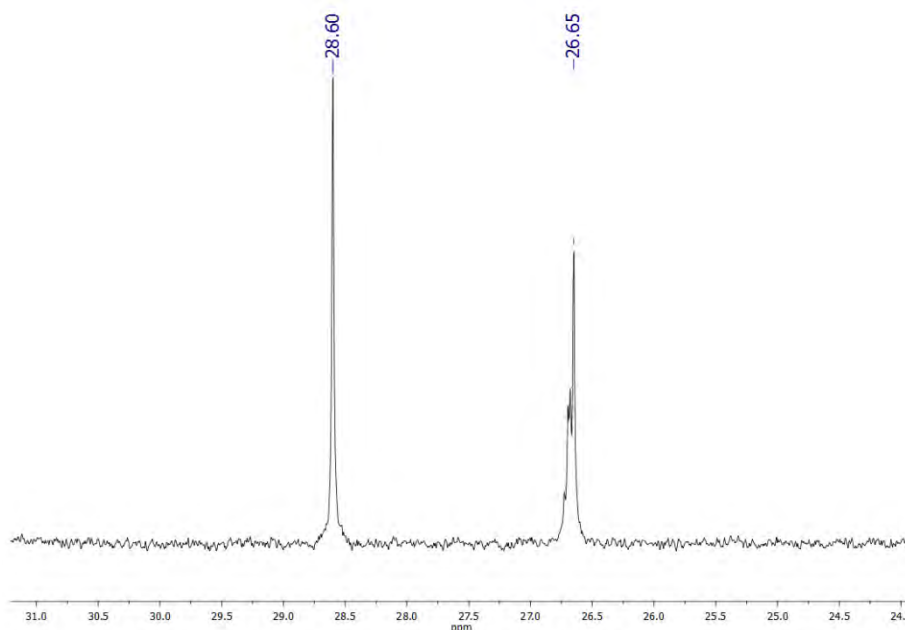
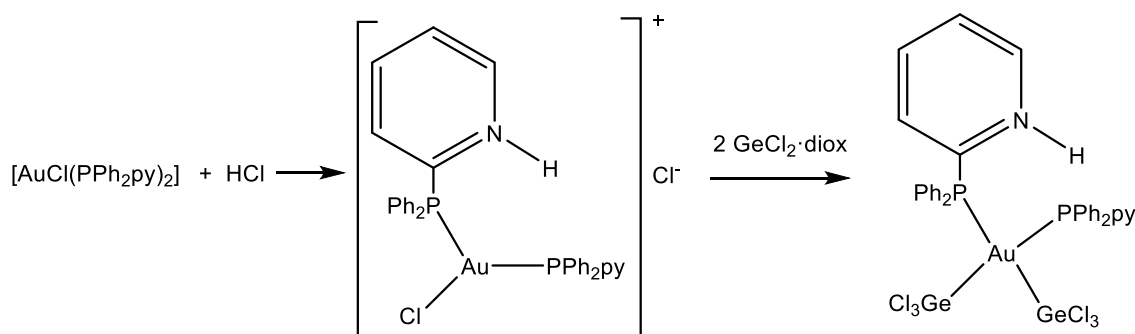


Figura 1.24. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) en acetona- D_6 a 203 K.

Una síntesis más directa para el derivado **8** consiste en hacer reaccionar $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ y HCl en proporciones equimoleculares (ecuación 1.3). Para ello, sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ en tetrahidrofurano se añade un equivalente de HCl 0.56 M, lo que provoca la protonación de uno de los ligandos difenilpiridilfosfina. A continuación se añaden dos equivalentes de $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$, de los cuales, uno de ellos se inserta en el enlace Au-Cl y el otro incorpora el anión Cl^- para formar el fragmento aniónico $[\text{GeCl}_3]^-$ que se coordina también al átomo de oro(I), obteniéndose el compuesto **8**, como confirman todos los datos espectroscópicos.



Ecuación 1.3. Mecanismo de reacción propuesto en la síntesis del derivado $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**).

Asimismo, su carácter iónico se confirma con la medida de su conductividad molar, en disolución de acetonitrilo desoxigenado y a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M, obteniéndose un valor de $70 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, el cual está de acuerdo con conductividades típicas de electrolitos 1:1.

Finalmente, la confirmación última de su composición se ha obtenido mediante difracción de rayos X, gracias a la obtención de monocristales por lenta evaporación de una disolución de $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) en tetrahidrofurano deuterado. Así, la estructura cristalina de dicho complejo cristaliza con una molécula de tetrahidrofurano y presenta un entorno tetraédrico para el centro de oro(I), por coordinación de dos átomos de germanio de los grupos triclorogerminato y dos átomos de fósforo de la fosfina terciaria difenilpiridilfosfina y difenilpiridiniofosfina, siendo los ángulos P-Au-P $110.2(3)^\circ$, P-Au-Ge $108.02(2)^\circ$ y Ge-Au-Ge $111.5(13)^\circ$ (figura 1.25). Los enlaces Au-Ge en esta especie presentan una distancia de $2.47(4)$ Å, siendo ligeramente más cortos que en los compuestos de los apartados anteriores que mostraban valores entre 2.50 (**2**) y 2.58 Å (**5** y **6**), aunque estando dentro de los valores obtenidos en otros compuestos publicados anteriormente como $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PPh}_3)]^{[16]}$ o $[\text{Au}\{\text{GeCl}(\text{HMDS})_2\}\{\text{Ge}(\text{HMDS})_2\}]$ (HMDS = hexametildisilazano ($\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)),^[21] en los que la distancia Au-Ge es $2.406(1)$ Å y $2.41(5)$ Å, respectivamente. En la tabla 1.6 se recogen las distancias y ángulos seleccionados más importantes correspondientes a esta estructura cristalina.

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 8			
Au(1)-P(1)	2.3906(9)	Ge(1)-Cl(3)	2.2167(11)
Au(1)-P(2)	2.3952(9)	Ge(1)-Cl(1)	2.2261(10)
Au(1)-Ge(1)	2.4755(4)	Ge(1)-Cl(2)	2.2325(11)
Au(1)-Ge(2)	2.4770(4)	N(1)-H	2.2325(11)
P(1)-Au(1)-P(2)	110.23(3)	P(1)-Au(1)-Ge(2)	106.26(2)
P(1)-Au(1)-Ge(1)	112.12(2)	P(2)-Au(1)-Ge(2)	108.02(2)
P(2)-Au(1)-Ge(1)	108.64(2)	Ge(1)-Au(1)-Ge(2)	111.488(13)

Tabla 1.6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más destacados del complejo **8**.

Merece la pena señalar que la longitud de enlace N-H es de 0.86 Å, y que el átomo de hidrógeno está involucrado en un enlace de hidrógeno adicional con el átomo de nitrógeno del grupo piridina de la otra fosfina, con distancias de 2.047 Å (ver figura 1.25).

Las longitudes de enlace Ge-Cl se encuentran entre 2.22(11) y 2.23(11) Å y los ángulos Cl-Ge-Au entre 114.1 y 124.0°. Estos parámetros están dentro del rango esperado para el fragmento GeCl_3^- coordinado y son similares a los encontrados para los complejos descritos anteriormente.

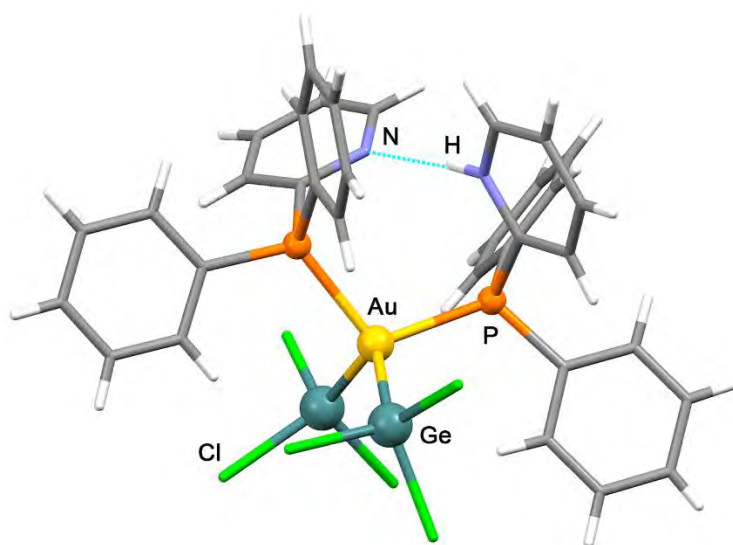


Figura 1.25. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) con las posiciones de los átomos etiquetadas.

Por último, en la expansión de la unidad asimétrica del compuesto **8** se observa la presencia de enlaces de hidrógeno adicionales responsables de la formación de redes bidimensionales (figura 1.26). Estas interacciones aparecen entre uno de los átomos de cloro de uno de los fragmentos GeCl_3 y un átomo de hidrógeno de la molécula de disolvente THF, que está fuera de la unidad asimétrica, con una distancia $\text{Cl}\cdots\text{H}$ de 2.78 Å, inferior a la suma de los radios de Van der Waals de dichos elementos (2.95 Å).^[39] A su vez, otros dos átomos de cloro situados en el otro grupo triclorogermanato interactúan con otra unidad $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ a través de un átomo de hidrógeno localizado en el anillo fenilo, y otro localizado en la piridina no protonada, con unas distancias $\text{Cl}\cdots\text{H}$ de 2.897 Å y 2.722 Å, respectivamente. Además, este último

átomo de hidrógeno mantiene, a su vez, débiles interacciones $H\cdots H$ de 2.375 Å con la molécula de disolvente THF.

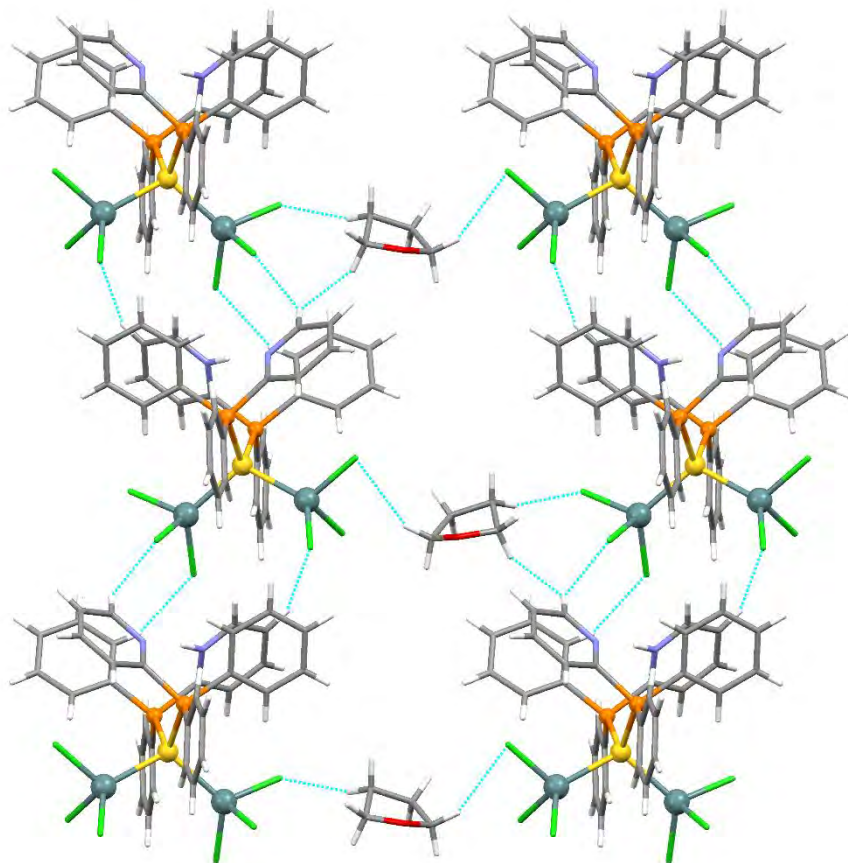


Figura 1.26. Estructura bidimensional del complejo **8**.

1.6.1. Estudio de las propiedades ópticas del complejo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**).

El complejo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) muestra luminiscencia en estado sólido y en disolución, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. Por este motivo decidimos estudiar con detalle sus propiedades ópticas.

Así, se ha llevado a cabo la medida del espectro de absorción UV-Visible en disolución de acetonitrilo a una concentración de $5.7 \cdot 10^{-6}$ M, que muestra una banda intensa en torno a 195 nm ($\epsilon = 2.3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que se extiende hasta los 350 nm. Esta banda se puede asignar al fragmento $[\text{AuL}]^+$ ya que el precursor $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ presenta también una fuerte absorción en torno a 198 nm (ver figura 1.27). Además el espectro muestra hombros a 215 y 227 nm ($\epsilon = 1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $\epsilon = 8.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente) que, posiblemente, correspondan a la banda C permitida por las reglas de selección de spin del fragmento $[\text{GeCl}_3]^-$, y que pertenece a una transición de dipolo $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ del catión Ge^{2+} .^[14] Asimismo, se observa un pequeño hombro a 267 nm ($\epsilon = 2.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que se asocia a una transferencia de carga intraligando (ILCT) $\sigma \rightarrow a_\pi$ (ó $n \rightarrow \pi^*$) correspondiente a la fosfina PPh_2py o la fosfina PPh_2pyH^+ , tal y como se ha comentado en el apartado anterior.^[25-27] Finalmente, se observa la presencia de una débil absorción en torno a 319 nm ($\epsilon = 1.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que puede asignarse, de forma tentativa, a una transferencia de carga entre el anión $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ y el ligando PPh_2py , considerando que las interacciones intermetálicas Au-Ge se mantienen en disolución.

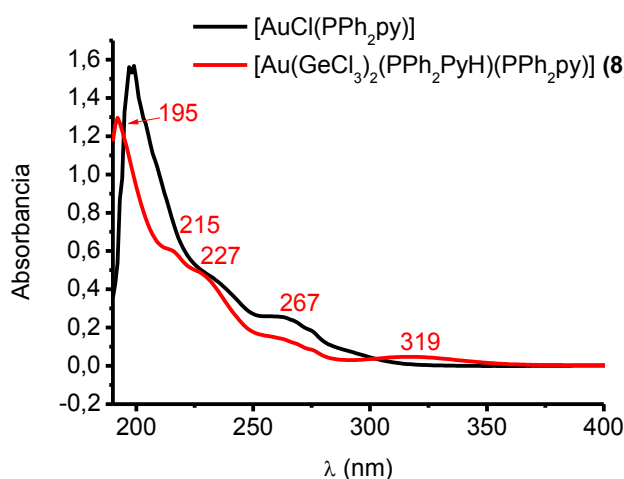


Figura 1.27. Espectros de absorción UV-Vis del compuesto $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) (rojo) y del complejo $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (negro) en disolución de acetonitrilo.

Con objeto de comprobar que las interacciones Au-Ge se mantienen en disolución, llevamos a cabo la medida del espectro de absorción UV-Vis en estado sólido, tal y como muestra la figura 1.28. Este espectro presenta una banda ancha con máximos a 270 y 319 nm, coincidiendo con los hombros que aparecen en el espectro en disolución, y que se asignan de nuevo a una transferencia de carga intraligando (ILCT), $n \rightarrow \pi^*$, en la fosfina PPh₂py o en PPh₂pyH⁺, y a una transferencia de carga entre el fragmento [Au(GeCl₃)₂] y el ligando PPh₂py, respectivamente, confirmandonos que en disolución las interacciones Au-Ge se mantienen.

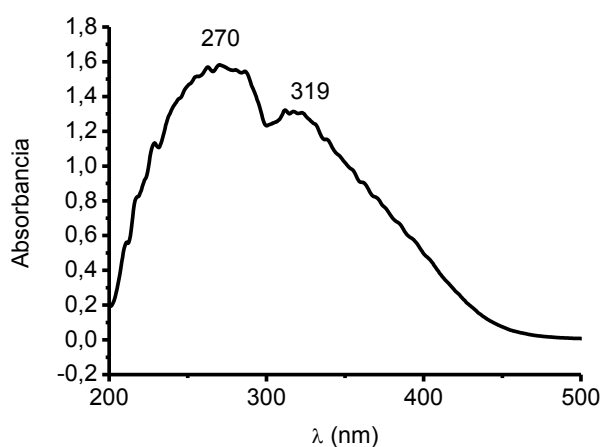


Figura 1.28. Espectro de absorción UV-Vis del compuesto [Au(GeCl₃)₂(PPh₂pyH)(PPh₂py)] (**8**) en estado sólido.

El complejo **8** presenta luminiscencia en disolución de acetonitrilo a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M y a temperatura ambiente, mostrando una banda de emisión a 430 nm (exc. 330 nm) (figura 1.29). Sin embargo, cuando registramos el espectro de emisión del precursor de oro [AuCl(PPh₂py)₂] observamos una banda de emisión a 368 nm (exc. 330 nm), probablemente, debida a una transición electrónica intraligando en los anillos aromáticos de la fosfina. Así, de manera tentativa, la emisión de nuestro compuesto en disolución, podría deberse a una transición centrada en el oro e influenciada por la presencia de los fragmentos GeCl₃⁻.

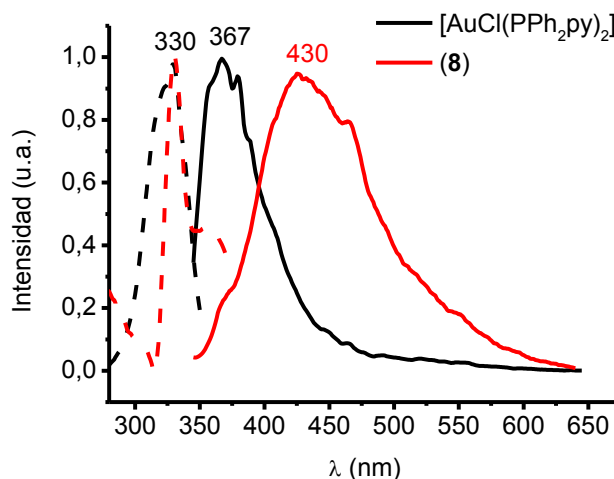
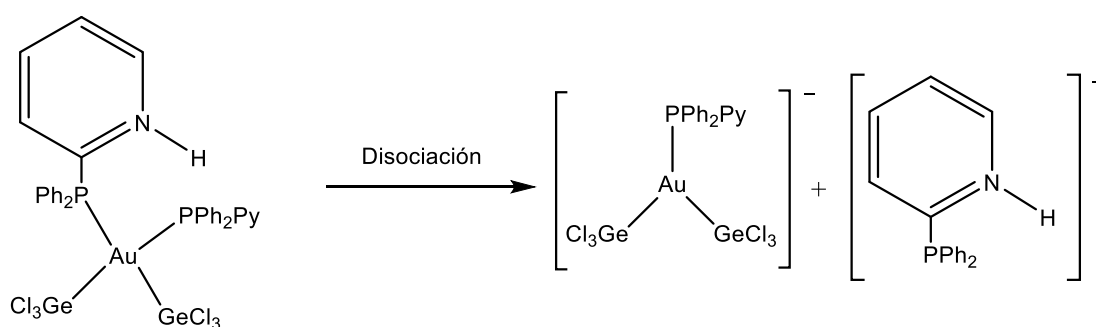


Figura 1.29. Espectros de excitación y emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) (rojo) y del precursor de oro $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (negro) en disolución de acetonitrilo, a una concentración de 5×10^{-4} M.

Por lo tanto, basándonos en los datos de UV-Visible, que indican que la interacción intermetálica Au-Ge se mantiene en disolución, ya que muestran una banda en una zona menos energética (319 nm), que se relaciona con la interacción Au-Ge, tanto en estado sólido como en disolución; y en los datos de conductividad iónica, que están de acuerdo con un electrolito 1:1 ($70 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), proponemos que el complejo **8**, en disolución, se disocia en el anión y catión esquematizados en la ecuación 1.4. Así, la formación del complejo tricoordinado de oro(I), es la responsable de la banda de emisión a 430 nm que aparece en disolución.



Ecuación 1.4. Disociación del complejo **8** en disolución de acetonitrilo.

Por otro lado, como ya hemos comentado anteriormente, también en estado sólido y a temperatura ambiente, el compuesto $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) muestra luminiscencia con un máximo de emisión a 627 nm (exc. 470 nm), que al bajar la temperatura a 77 K, aparece 623 nm (exc.450 nm) (figura 1.30).

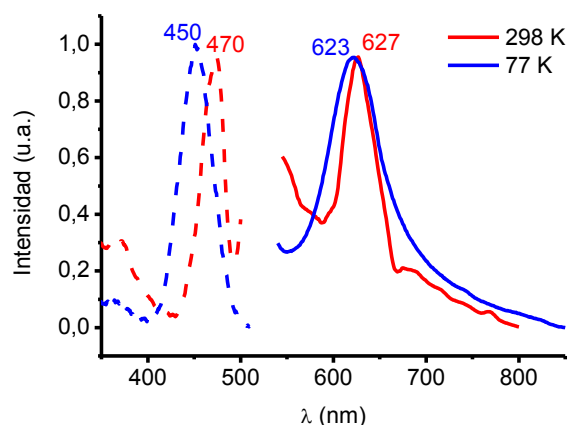


Figura 1.30. Espectros de excitación y emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (8) en estado sólido a temperatura ambiente (rojo) y a 77 K (azul).

El tiempo de vida, a 77 K, es de 6.19 μs , valor que indica un proceso fosforescente. Así, por un lado, el valor poco energético de la banda de emisión y, por otro, el carácter prohibido de la misma estaría de acuerdo con una transición centrada en el metal, si bien, la tetracoordinación de este centro invalidaría esta asignación al tratarse de transiciones prohibidas.^[40] Otra posibilidad sería que la emisión provendría de una transferencia de carga desde orbitales localizados en el metal a orbitales centrados en los ligandos, transición muy común en sistemas donde los ligandos poseen orbitales π^* deslocalizados.

1.6.2. Estudio teórico a nivel DFT del derivado $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (8).

Con el fin de explicar el comportamiento óptico observado, hemos realizado cálculos teóricos para interpretar cualitativamente las propiedades luminiscentes, comparando sus resultados con los obtenidos experimentalmente. Así mismo, estos cálculos nos permiten establecer el grado de implicación de los distintos orbitales y átomos en las transiciones electrónicas. Los cálculos puntuales de energía y optimizaciones se realizaron a nivel DFT.

Como se ha comentado en el apartado anterior, la emisión es debida a un proceso fosforescente. Por ello, en primer lugar, se ha llevado a cabo una optimización estructural del estado fundamental y del primer estado excitado triplete de menor energía, a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP, para un modelo construido a partir de la estructura obtenida por difracción de rayos X (figura 1.31). De esta forma, podemos obtener la

disposición estructural en el estado excitado, lo cual nos permite estudiar su estructura electrónica.

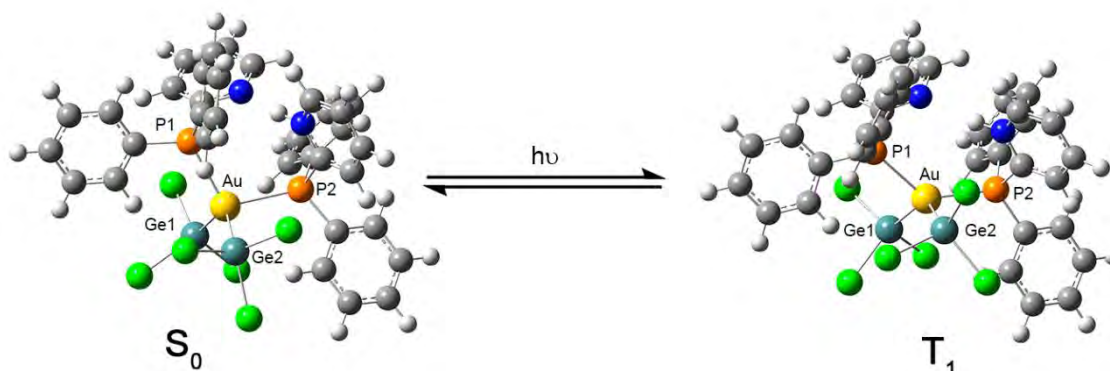


Figura 1.31. Estructuras optimizadas a nivel DFT/B3LYP para un sistema modelo del complejo $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**8**) en el estado fundamental S_0 (izquierda) y en el estado excitado T_1 (derecha).

A continuación, se presenta una tabla comparativa, que resume las longitudes de enlace y ángulos más importantes de la estructura molecular obtenida experimentalmente y de los sistemas modelo tanto en el estado fundamental como en el estado excitado triplete.

	8	S_0	T_1
Au-Ge1	2.4755(4)	2,58	2,67
Au-Ge2	2.4770(4)	2,59	2,66
Au-P1	2.3906(9)	2,54	2,53
Au-P2(pyH)	2.3952(9)	2,70	2,50
Ge-Cl	2.2261(10)	2,29	2,28
Ge1-Au-Ge2	111.488(13)	120,18	131,04
P1-Au-P2	110.23(3)	109,36	133,82

Tabla 1.7. Selección de parámetros estructurales para el derivado **8** y para los sistemas modelos en el estado fundamental (S_0) y el estado excitado triplete (T_1). Las distancias están en angstrom (\AA); ángulos en grados ($^\circ$).

Los parámetros estructurales obtenidos para el sistema modelo en el estado fundamental están de acuerdo con los datos experimentales, si bien se observa un pequeño

aumento en todas las longitudes de enlace con respecto a las experimentales. En ambos casos, el entorno del oro responde a una simetría C_{3v} , tetraédrica distorsionada, donde las distancias Au-Ge1 y Au-Ge2 son muy similares. No obstante, se aprecia una mayor diferencia en las distancias Au-P1 y Au-P2 con valores de 2.54 y 2.70 Å, respectivamente, ya que en la estructura molecular experimental son prácticamente iguales (2.39 Å). Por otro lado, en el estado excitado triplete, se observa una fuerte distorsión en el entorno tetraédrico del oro comparado con el estado fundamental, ya que los ángulos P-Au-P y Ge-Au-Ge aumentan considerablemente, desde 109.36° y 120.18°, en el estado fundamental, a 133.82 y 131.04°, respectivamente, en el estado excitado. Además, se aprecia que las longitudes de enlace Au-Ge son mayores que en el estado fundamental, mientras que las distancias Au-P se mantienen en los mismos valores. También, merece la pena mencionar que el entorno estructural del germanio no sufre ninguna distorsión apreciable, lo que indica que el centro de oro es el responsable del proceso luminiscente.

Por otra parte, hemos llevado a cabo cálculos puntuales de energía DFT con objeto de conocer el carácter de los orbitales frontera tanto de la molécula en el estado fundamental como en el primer estado excitado. Estos orbitales son los responsables de las propiedades fotoluminiscentes.

Tal y como se refleja en la figura 1.32, la transición que contribuye a esta excitación triplete involucra a sólo dos orbitales, HOMO y LUMO. El orbital HOMO se localiza principalmente en el fragmento $Au(GeCl_3)_2$ con una contribución mayoritaria por parte de las unidades triclorogermanato (73%), mientras que el LUMO está centrado principalmente en la fosfina que contiene la piridina protonada (97%) (tabla 1.8), es decir, la densidad electrónica en la excitación se dirige desde la unidad $[Au(GeCl_3)_2]$ hasta los orbitales π^* de la fosfina. Por tanto, se trata de una transición de transferencia de carga desde el fragmento $[Au(GeCl_3)_2]^-$ hasta el ligando $[PPh_2pyH]^+{}^3$ (MLCT). Merece la pena señalar, que sólo se observa participación de la fosfina en la que el grupo piridina se encuentra protonado, lo cual se puede deber a la estabilización que sufren los orbitales de la fosfina al protonarse.

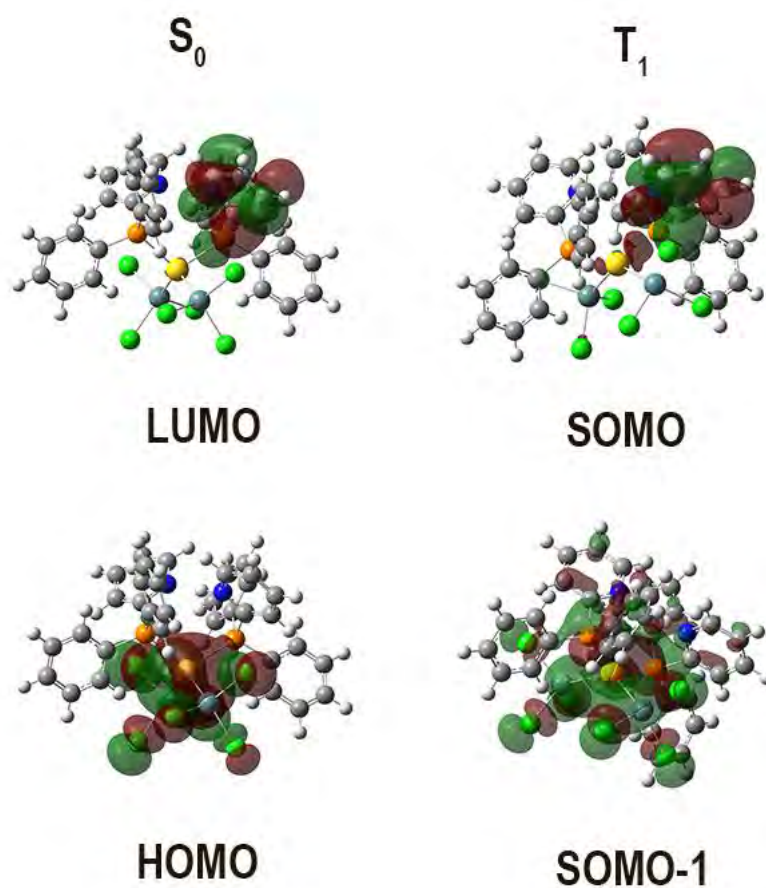


Figura 1.32. Orbitales frontera relevantes calculados para el sistema modelo en el estado fundamental (S_0) y el primer estado excitado triplete (T_1).

Por otro lado, para conocer el origen de esta emisión, hemos calculado la naturaleza de los orbitales frontera a partir de la estructura optimizada en el estado excitado triplete de menor energía (T_1) (figura 1.32). Así, el orbital ocupado de mayor energía, en el estado excitado, SOMO, está centrado (94%) en la fosfina protonada, mientras que el segundo orbital ocupado de mayor energía, SOMO-1, se localiza mayoritariamente (47%) en el fragmento GeCl_3 con una menor contribución (21%) del centro de oro(I) (ver tabla 1.8). Además, para este último orbital existen contribuciones menores por parte de ambas fosfinas (16%). El análisis de población que recoge la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales frontera se muestra en la tabla 1.8. Teniendo en cuenta el carácter mencionado anteriormente para estos orbitales, podemos asignar la emisión fosforescente del complejo **8** como una transición electrónica triplete mezcla de una transferencia de carga ligando ligando $^3(\text{LLCT})$ y de una transferencia de carga desde el ligando fosfina protonado $[\text{PPH}_2\text{pyH}]^+$ hasta el fragmento $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ $^3(\text{LMCT})$.

Orbital	GeCl ₃	Au	PPh ₂ py	PPh ₂ pyH
LUMO	1	1	1	97
HOMO	73	23	2	2
SOMO	2	4	1	94
SOMO(-1)	47	21	16	16

Tabla 1.8. Contribución (%) de las diferentes partes del sistema modelo en los orbitales moleculares frontera implicados en el estado excitado.

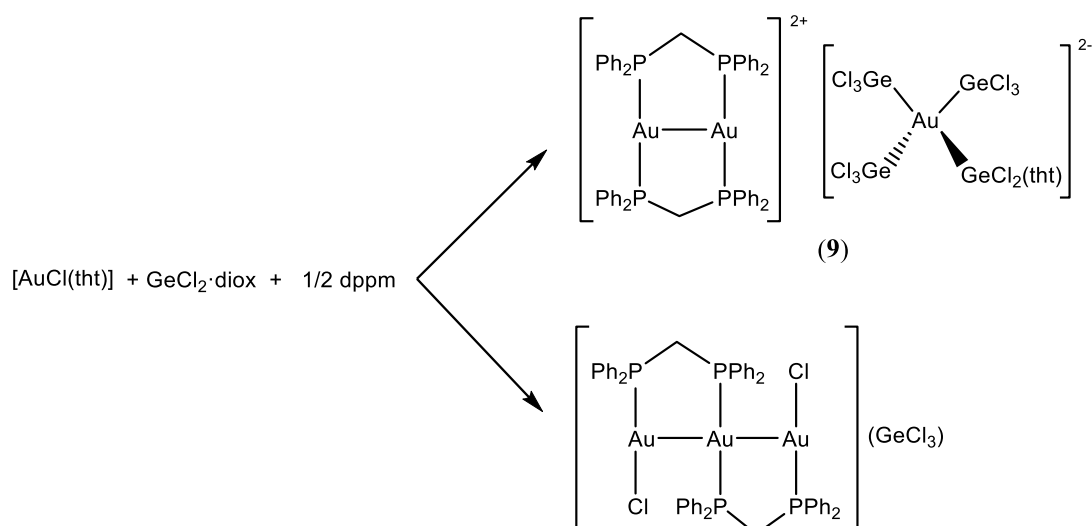
1.7. Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de los derivados estabilizados con bis(difenilfosfino)metano (dppm), bis(difenilfosfino)benceno (dppb) y bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina (TRIPHOS).

Tras la síntesis de los productos de estequiometría $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$ empleando monofosfinas terciarias y el estudio de sus propiedades ópticas, nos planteamos llevar a cabo la síntesis de derivados que contuvieran difosfinas y trifosfinas como ligandos coordinados a oro(I). Esto conduciría, previsiblemente, a derivados de mayor nuclearidad y con situaciones estructurales diferentes, derivadas de la existencia de interacciones aurofílicas intra- o intermoleculares, facilitadas por la presencia del ligando bi- o tridentado, lo que se traduciría en propiedades ópticas diferentes.

Para poder evaluar la influencia que la longitud y rigidez de la cadena carbonada de la difosfina ejerce en la estructura de los derivados obtenidos, elegimos difosfinas como bis(difenilfosfino)metano (dppm, $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$) o bis(difenilfosfino)benceno (dppb, 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$). Además, hemos estudiado el comportamiento de una fosfina tridentada como bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina (TRIPHOS).

1.7.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3(\text{GeCl}_2(\text{tht}))]$ (9) y $[\text{Au}_2(\text{GeCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (10).

Siguiendo la metodología utilizada hasta el momento, de nuevo, llevamos a cabo la reacción de inserción entre $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ y $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$, y posterior adición de medio equivalente de dppm, en tetrahidrofurano, lo que condujo a la obtención de un sólido amarillo. El análisis de este sólido obtenido indica que el resultado de la reacción se corresponde con una mezcla de productos, correspondientes al derivado de estequiometría $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3(\text{GeCl}_2(\text{tht}))]$ (9), y al subproducto $[\text{Au}_3\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{GeCl}_3$), descrito por Uson y colaboradores en 1983^[41] (ecuación 1.5).



Ecuación 1.5.

Así, el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en acetona deuterada muestra las señales de ambos compuestos como un sistema AA'BB' a 34.94 y 30.93 ppm, correspondiente al subproducto $[Au_3Cl_2(dppm)_2][GeCl_3]$, junto con un singlete a 34.33 ppm debido al complejo **9**, cuyos átomos de fósforo son equivalentes (figura 1.33).

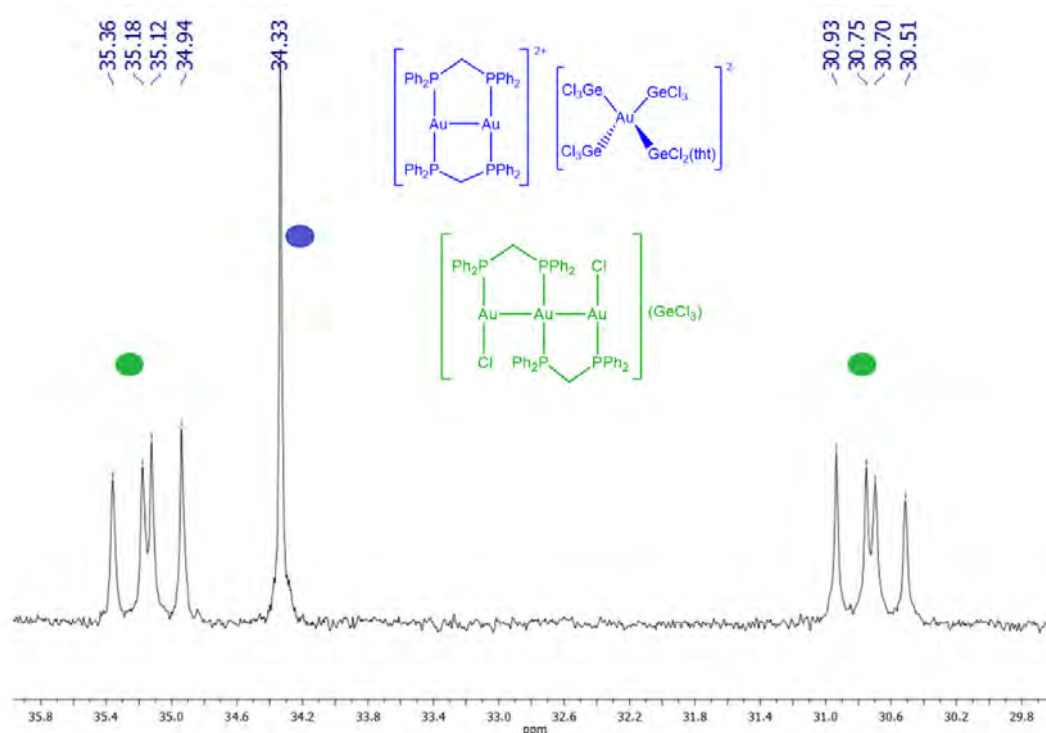
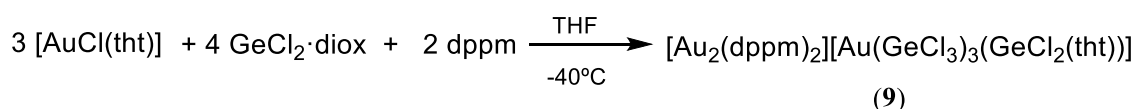


Figura 1.33. Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en acetona deuterada de la mezcla de compuestos. Con verde se señala el sistema AA'BB' de $[Au_3Cl_2(dppm)_2][GeCl_3]$ y con azul el correspondiente a $[Au_2(dppm)_2][Au(GeCl_3)_3(GeCl_2(tht))]$ (**9**).

A la vista del resultado de la reacción nos propusimos sintetizar el derivado **9** mediante un proceso directo. Así, llevamos a cabo la reacción entre los compuestos [AuCl(tht)], GeCl₂·diox y dppm en relación molar 3:4:2 en tetrahidrofurano y a -40°C (ecuación 1.6). Tras 1 hora de agitación y adición de *n*-hexano se obtiene un sólido amarillo, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, cuyos datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría comentada para [Au₂(dppm)₂][Au(GeCl₃)₃(GeCl₂(tht))] (**9**).



Ecuación 1.6. Síntesis del derivado [Au₂(dppm)₂][Au(GeCl₃)₃(GeCl₂(tht))] (**9**).

En este caso, su espectro de RMN de ³¹P{¹H} en acetona deuterada presenta un singlete a 34.27 ppm, lo que confirma la equivalencia de los cuatro átomos de fósforo presentes en la molécula, así como su coordinación al centro de oro(I). A su vez, el espectro de RMN de ¹H en acetona deuterada muestra las señales debidas a los protones metilénicos de las fosfinas a 4.94 ppm, que aparecen como triplete por acoplamiento a los átomos de fósforo. Las señales correspondientes al ligando tetrahidrotiofeno coordinado aparecen a 3.64 y 2.78 ppm, y las señales de los protones de los grupos fenilo a 7.92 (m), 7.58 (m) y 7.48 (m) ppm.

Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando ditranol como matriz. El espectro MALDI-TOF(-) muestra como pico padre el correspondiente al anión [(GeCl₃)(GeCl₂(tht))]⁻ a *m/z* = 411, observándose, además, el pico a *m/z* = 554.5 (22%) que corresponde al fragmento [Au(GeCl₃)₂]. Además, el espectro MALDI-TOF(+) presenta los picos correspondientes al fragmento [Au₂(dppm)₂Cl]⁺ a *m/z* = 1197 (100%).

Asimismo, su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo GeCl₃ a 352 cm⁻¹(f),^[18] así como las correspondientes al ligando bidentado coordinado al centro de oro, cuyos modos de vibración de tensión ν(C-P) y ν(Au-P) aparecen a 484 (m) y 515 cm⁻¹ (m), respectivamente.^[19]

Por último, se han conseguido monocristales adecuados para determinar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X de monocristal, por difusión lenta de tolueno sobre una disolución saturada del complejo en tetrahidrofurano.

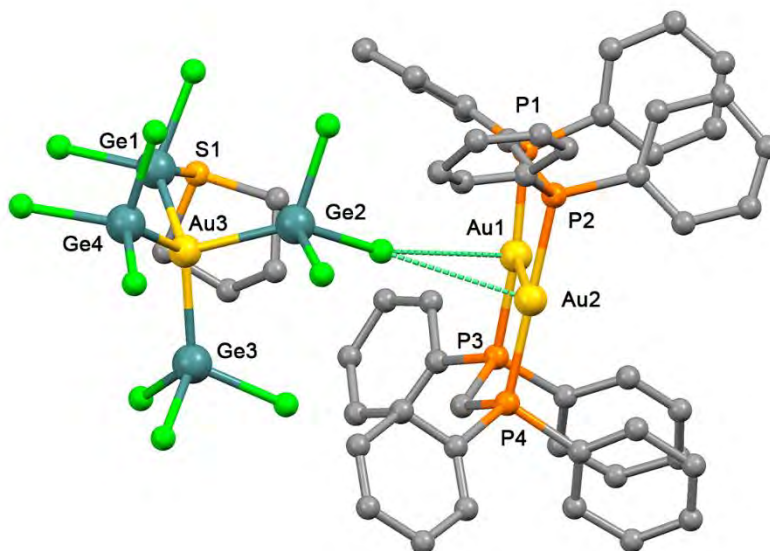


Figura 1.34. Estructura cristalina del derivado 9.

La estructura cristalina se compone de un diauraciclo de ocho miembros $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$, que presenta una conformación de bote (figura 1.34). En éste se observa una interacción corta Au(1)-Au(2) de 2.99 Å, de manera similar a compuestos con el mismo dicación (ver tabla 1.9).^[42-45] Los ángulos P(1)-Au-P(3) y P(2)-Au-P(4) se desvían de la linealidad, probablemente debido a esta interacción, siendo de 172.8 y 178°, respectivamente. Asimismo, se observan contactos débiles entre los centros de Au(1) y Au(2) y los átomos de cloro del fragmento GeCl_3 del contraión, siendo la distancia Au(1)-Cl y Au(2)-Cl de 3.37 y 3.34 Å, valores ligeramente superiores a los que presentan complejos de este tipo, como los que aparecen en $[\text{Au}_2\{\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{PPh}_2\}_2\text{Cl}]^+$ y $[\text{Au}_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}_2\text{Cl}]^+$ con valores de 2.963(4) y 2.807(3) Å, respectivamente.^[42-45]

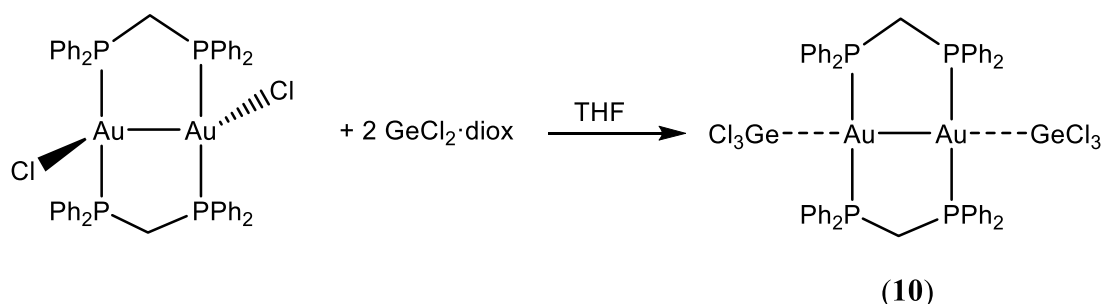
Por otra parte, el dianión $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3(\text{GeCl}_2(\text{tht}))]^{2-}$ presenta un átomo de oro unido a cuatro átomos de germanio con una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, con ángulos Ge-Au-Ge de 104.1, 105.8, 105.8 y 120.8°. Las cuatro distancias Au-Ge son muy similares siendo 2.45, 2.46, 2.46 y 2.48 Å, todas dentro del rango observado para otros compuestos de este tipo como los descritos en este mismo capítulo. Las longitudes

de enlace Ge-Cl también están de acuerdo con las distancias que presentan complejos con enlaces Au-GeCl₃.^[16,22,42,46] Por último, merece la pena mencionar que uno de los centros de germanio está coordinado a un átomo de azufre de un ligando tetrahidrotiofeno con una distancia de enlace de 2.4 Å. Esta situación estructural se había observado antes en centros de estaño,^[21] pero no en germanio. Este dianión es el único ejemplo de un complejo en el que el oro se coordina a cuatro grupos con un elemento del grupo 14 como átomo dador.

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 9			
Au(1)-Au(2)	2.9932(10)	Ge(1)-S	2.384(8)
Au(3)-Ge(1)	2.450(3)	Au(1)-P(1)	2.320(6)
Au(3)-Ge(2)	2.490(2)	Au(1)-P(3)	2.322(7)
Au(3)-Ge(3)	2.454(3)	Au(2)-P(2)	2.295(6)
Au(3)-Ge(4)	2.460(3)	Au(2)-P(4)	2.299(6)
P(1)-Au(1)-P(3)	178.83(19)	Ge(1)-Au(3)-Ge(2)	118.46(10)
P(2)-Au(2)-P(4)	172.8(2)	Ge(3)-Au(3)-Ge(4)	105.82(9)

Tabla 1.9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más destacados del complejo **9**.

Por otro lado, ensayamos la reacción entre [Au₂Cl₂(dppm)₂] y GeCl₂·diox en tetrahidrofurano, a temperatura ambiente y en proporción molar 1:2 (ecuación 1.7), con objeto de intentar una doble inserción de grupos GeCl₂ en un complejo de oro. Tras 1.5 horas de agitación, evaporación del disolvente a mínimo volumen y posterior adición de éter dietílico, se produce la precipitación de un sólido blanco. Este compuesto es estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Es soluble en disolventes orgánicos como diclorometano, acetona, tetrahidrofurano o acetonitrilo, y es insoluble en éter dietílico y *n*-hexano. Sus datos espectroscópicos están de acuerdo con una estequiometría correspondiente a [Au₂(GeCl₃)₂(dppm)₂] (**10**) (ver parte experimental).

Ecuación 1.7. Síntesis del derivado **10**.

El espectro de IR del compuesto $[\text{Au}_2(\text{GeCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (**10**) muestra absorciones a 260 y 320 cm^{-1} , que se corresponden con el fragmento GeCl_3 ,^[18] además de las bandas a 478 y 518 cm^{-1} propias del ligando difosfina coordinado al centro de oro.^[19]

En el espectro de RMN de ^1H en cloroformo deuterado del complejo **10**, aparece una señal ancha a 4.54 ppm que corresponde a los protones metilénicos del ligando dppm, además de las señales propias de los grupos fenilo de las fosfinas a 7.78 (m), 7.41 (m) y 7.37 (m) ppm. Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una única señal a 32.68 ppm, debida a los cuatro átomos de fósforo equivalentes de las difosfinas.

Por último, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando DCTB como matriz. El espectro MALDI-TOF(+) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ a $m/z = 581$ (100%), mientras que el espectro MALDI-TOF(-) muestra el pico correspondiente al fragmento $[\text{GeCl}_3]^-$ a $m/z = 178$ (60%).

No obstante lo anterior, todos los intentos por obtener monocristales adecuados para la obtención de su estructura cristalina han sido infructuosos; por lo tanto, con los datos analíticos y espectroscópicos descritos no podemos asegurar que el compuesto **10** presente interacciones Au-Ge.

1.7.1.1. Estudio de las propiedades ópticas.

Estudiamos las propiedades ópticas de los compuestos **9** y **10** registrando, en primer lugar, sus espectros de absorción UV-Visible en acetonitrilo con concentraciones aproximadas de $1 \cdot 10^{-5}$ M. Como se puede observar en la figura 1.35, estos compuestos absorben a longitudes de onda similares, mostrando una banda a 226 nm ($\epsilon = 5.2 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**9**), $\epsilon = 4.7 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**10**)), correspondiente a la banda C permitida, del

fragmento $[\text{GeCl}_3]^-$.^[14] También se observan hombros en torno a 276 nm ($\epsilon = 1.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**9**), $\epsilon = 1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**10**)), que podrían estar relacionados con las transiciones $\sigma \rightarrow a_\pi$ asociadas a fosfinas coordinadas, que suelen aparecer a energías ligeramente superiores a las observadas para las transiciones $l \rightarrow a_\pi$ de las correspondientes fosfinas libres.^[25] Adicionalmente, muestran una ligera absorción en zonas de menor energía, lo que podría estar relacionado con la presencia de interacciones intramoleculares $\text{Au} \cdots \text{Au}$ en estos dos derivados, de carácter prohibido.^[47-49]

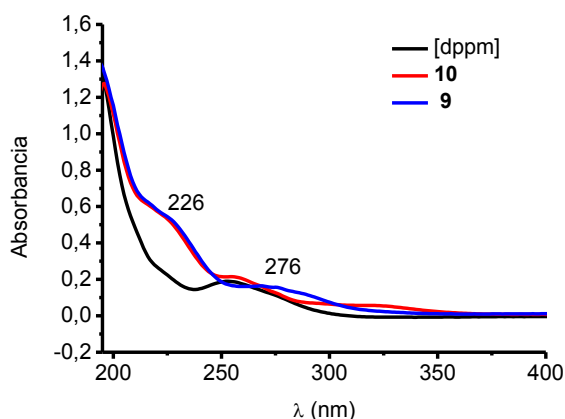


Figura 1.35. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **9** (azul), **10** (rojo) y de la difosfina libre (negro) en acetonitrilo.

Por otro lado, los complejos **9** y **10** presentan luminiscencia en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K (figura 1.36). Ambos complejos presentan perfiles muy similares cuando los espectros son registrados a temperatura ambiente, cuyos máximos de excitación, localizados a 410 (**9**) y 390 nm (**10**), conducen a máximos de emisión a 595 (**9**) y 589 nm (**10**). Estos resultados parecen indicar que la parte de la molécula involucrada en el proceso de emisión, a temperatura ambiente, podría ser el dicatión $[\text{Au}_2\text{dppm}_2]^{2+}$ que presenta interacciones intramoleculares Au-Au. Por lo tanto, el origen de la emisión se atribuye, tentativamente, a un estado excitado $^3[d_\sigma^* - p_\sigma]$ que se forma como consecuencia de dicha interacción entre los centros de oro(I). El carácter fosforescente de esta emisión se confirma con la medida de los tiempos de vida de estas bandas con valores de $\tau_1 = 9.1 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.06$) para el derivado **9**, y de $\tau_1 = 0.929 \mu\text{s}$ (5.6%) y $\tau_2 = 7.1 \mu\text{s}$ (94.7%) para el complejo **10**, lo cual nos indica que se trata de procesos fosforescentes característicos de las emisiones debidas a las interacciones metalofílicas entre centros de Au(I).^[17]

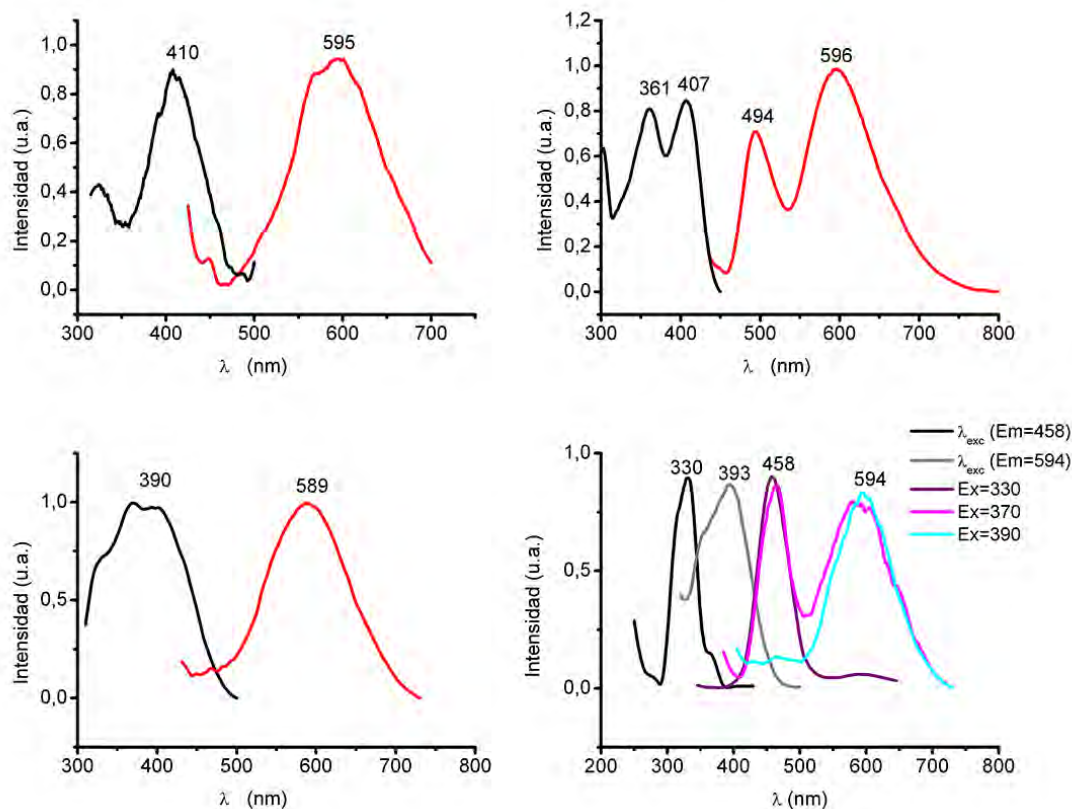


Figura 1.36. Espectros de excitación y emisión de los compuestos **9** (arriba) y **10** (abajo) a temperatura ambiente (izquierda) y a 77K (derecha) en estado sólido.

Por otro lado, cuando se recogen los espectros de emisión a 77 K, en ambos casos, aparece una nueva banda de emisión a mayor energía (494 (**9**) y 458 nm (**10**)), cuyos máximos de excitación son independientes a los de las emisiones de menor energía, lo que indica que las emisiones proceden de dos estados excitados independientes. El origen de estas bandas de emisión de mayor energía podría estar relacionado con transferencias internas en las fosfinas, o bien, con transiciones entre orbitales resultado de la coordinación de los fragmentos GeCl_3 a los centros de oro en diferentes entornos.

Los tiempos de vida de las bandas de mayor energía son $\tau = 0.71 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.07$) y $\tau = 1.99 \mu\text{s}$ ($R^2 = 0.99$), para los complejos **9** y **10**, respectivamente, siendo más cortos que los obtenidos en las emisiones de menor energía, $\tau = 3.86 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.16$) y $\tau = 5.87 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.07$), respectivamente.

Asimismo, ambos complejos presentan luminiscencia en disolución de acetonitrilo, a temperatura ambiente y una concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (figura 1.37). El espectro de emisión del complejo **9** exhibe un perfil prácticamente idéntico al encontrado en estado sólido a 77 K, mostrando de nuevo dos bandas a 504 (exc. 344) y 594 nm (exc. 350), que

se relacionan con transferencias internas en las fosfinas o producto de la interacción entre el centro de oro y los grupos GeCl_3 , mientras que el espectro de emisión del derivado **10** muestra una única banda a 570 nm (exc. 280 nm) que se atribuiría a un complejo en el estado excitado $^3[\text{d}_{\sigma^*}-\text{p}_{\sigma}]$ que se forma como consecuencia de la interacción entre los centros de oro(I) del dicatión $[\text{Au}_2\text{dppm}_2]^{2+}$ y las moléculas de disolvente o los contraiones (*exciplex*), como se ha hecho referencia previamente.^[47,49–51] Esta banda aparece ligeramente desplazada con respecto a la banda en estado sólido, lo que podría deberse a la ruptura de la interacción Au-Ge en disolución, o a los efectos propios del disolvente.

La ausencia de la banda más energética en este caso podría deberse a la ruptura de la posible interacción $\text{Au}\cdots\text{Ge}$ existente en estado sólido pero no en disolución, no obstante como ya hemos comentado, la ausencia de datos estructurales por difracción de rayos X, no nos permite confirmar este hecho.

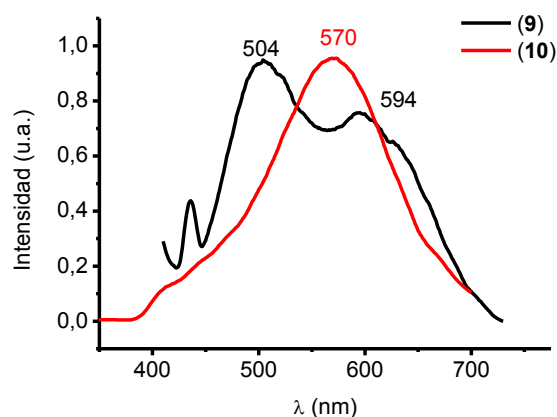


Figura 1.37. Espectros de emisión de los compuestos **9** y **10** a temperatura ambiente en disolución de acetonitrilo.

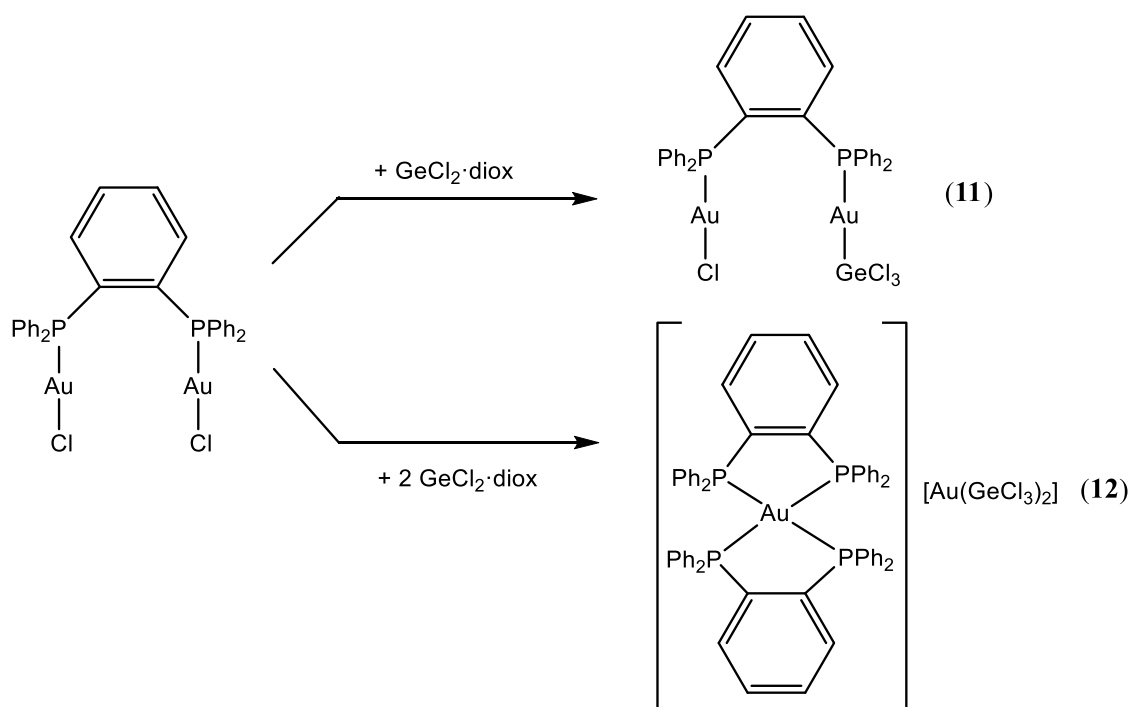
Compuesto	UV-Vis (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])	Emisión (CH_3CN) (λ_{exc}) (nm)	Emisión en estado Sólido (λ_{exc}) (nm)		τ (μs) (77 K)
			RT	77K	
9	226 (52440)	504 (344)	595 (410)	494 (360)	0.71
	276 (15693)	594 (350)		596 (407)	
10	226 (46874)	570 (280)	589 (390)	458 (330)	1.99
	272 (12245)			594 (390)	

Tabla 1.10. Propiedades ópticas de los compuestos **9** y **10**.

1.7.2. Síntesis y caracterización de los derivados $[Au_2Cl(GeCl_3)(dppb)]$ (11) y $[Au(dppb)_2][Au(GeCl_3)_2]$ (12).

El complejo $[Au_2Cl(GeCl_3)(dppb)]$ (11) se obtiene mediante la reacción del precursor de oro $[Au_2Cl_2(dppb)]$ con un equivalente de $GeCl_2 \cdot diox$, en tetrahidrofurano y a temperatura ambiente, tal y como se indica en el ecuación 1.8. Tras la evaporación parcial del disolvente y posterior precipitación con *n*-hexano, el complejo 11 se aísla como un sólido amarillo. Este producto es estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, presenta buena solubilidad en disolventes comunes, tales como diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo, siendo insoluble en *n*-hexano y éter dietílico.

Por otra parte, cuando intentamos llevar a cabo esta misma reacción añadiendo dos equivalentes de $GeCl_2 \cdot diox$, se produce una reorganización de los ligandos obteniéndose como resultado el complejo de estequiometría $[Au(dppb)_2][Au(GeCl_3)_2]$ (12), cuyo catión estaba descrito previamente en la bibliografía, por el Prof. Osawa y colaboradores, si bien con otros contraniones como Cl^- , BF_4^- y PF_6^- .^[52] Todos los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta y, así, por ejemplo, en el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en acetona deuterada aparece una señal a 21.50 ppm, que coincide con el desplazamiento previamente descrito para el catión $[Au(dppb)_2]^+$.^[52]



Ecuación 1.8. Síntesis de los derivados 11 y 12.

Los espectros de infrarrojo de ambos complejos muestran, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del fragmento GeCl_3 en torno a 360 cm^{-1} (m),^[18] así como las correspondientes al ligando dppb en el rango comprendido entre 537 (m) y 497 cm^{-1} (m).^[19]

Los espectros de RMN de ^1H en acetona deuterada de los derivados **11** y **12** muestran las señales debidas a los protones aromáticos del ligando $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ entre 7.81 y 7.18 ppm.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en acetona deuterada del derivado **11** muestra dos señales anchas de igual intensidad a 30.57 y 27.90 ppm, probablemente, debidas a los dos núcleos de fósforo de la difosfina que son inequivalentes y forman un sistema AB (ver figura 1.38). También, aparecen dos singletes a 24.20 y 21.50 ppm de intensidades diferentes, que se identifican con los correspondientes a los productos $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppb})]$ y $[\text{Au}(\text{dppb})_2]^+$, respectivamente. Este espectro está de acuerdo con la existencia de una mezcla de especies en disolución procedentes de la disociación parcial del producto **11**. Este hecho no es inesperado, ya que hay varios casos descritos en la bibliografía^[53] como por ejemplo el complejo $[\text{Au}_3\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]\text{Cl}$ que en disolución coexiste con las especies $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$ y $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})]$.^[53]

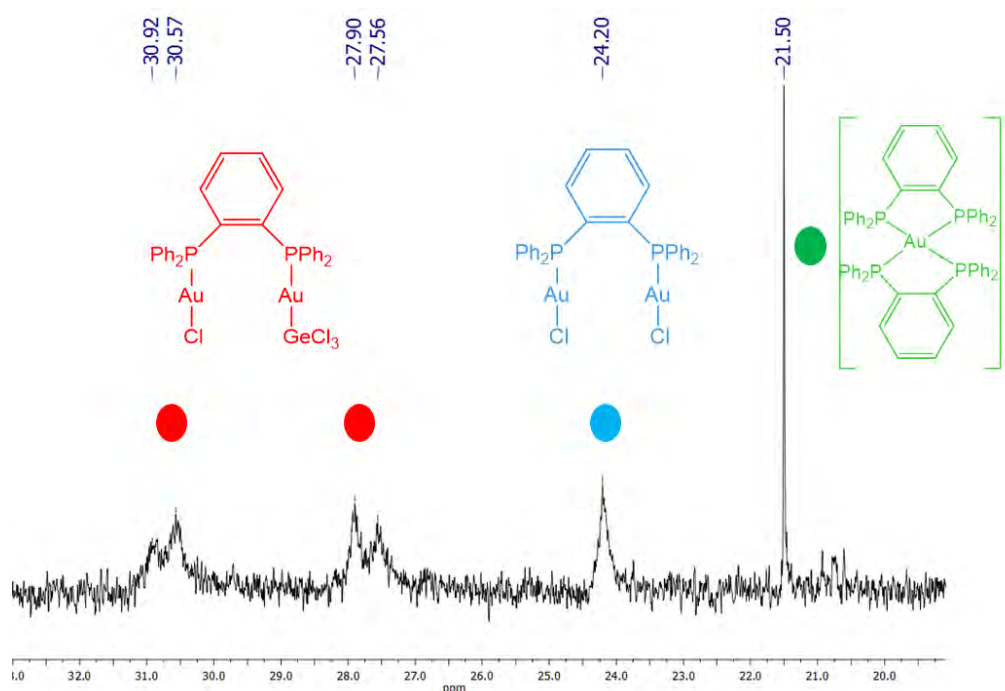


Figura 1.38. Espectro de RMN de ^{31}P en acetona deuterada para el derivado **11**.

Por otra parte, los análisis elementales de carbono e hidrógeno para los compuestos **11** y **12** coinciden con los calculados teóricamente para las estequiometrías propuestas (ver parte experimental). Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para estos complejos, usando DCTB como matriz. El espectro MALDI-TOF(-) para el compuesto **11** muestra el pico correspondiente al anión $[\text{GeCl}_3]^-$ a $m/z = 178.8$ (100%), mientras que el espectro del derivado **12** presenta el pico $m/z = 410.7$ (100%) debido al fragmento $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$. Además, el espectro MALDI-TOF(+) de ambos complejos exhibe los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{Au}(\text{dppb})_2]^+$ a $m/z = 1089.4$ (90%) y $[\text{Au}_2\text{dppb}_2\text{Cl}]^+$ a $m/z = 1321.6$ (60%).

Por último, la obtención de monocristales adecuados, mediante difusión lenta de *n*-hexano en una disolución del complejo **11** en diclorometano, permitió la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos X. Los datos experimentales referentes a la toma de datos y resolución y refinó de estas estructuras se recogen en la parte experimental y las principales distancias y ángulos de enlace de la misma en la tabla 1.11.

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 11			
Au(1)-P(1)	2.312(3)	Au(2)-Cl(4)	2.284(3)
Au(1)-Ge(1)	2.4077(15)	Au(2)-P(2)	2.239(3)
Au(1)-Au(2)	2.9715(7)		
P(1)-Au(1)-Ge(1)	169.92(10)	P(2)-Au(2)-Cl(4)	177.58(14)
Ge(1)-Au(1)-Au(2)	96.11(4)	Cl(4)-Au(2)-Au(1)	102.97(10)

Tabla 1.11. Distancias (Å) y Ángulos (°) seleccionados del compuesto **11**.

Así, la estructura del derivado **11** muestra una molécula trinuclear en la que los centros de oro se encuentran a una distancia corta de interacción de 2.971 Å (ver figura 1.39). Además, uno de los átomos de oro se encuentra unido, por un lado, al fragmento GeCl_3 mediante un enlace Au-Ge de 2.408 Å, distancia algo más corta que la observada en los casos anteriores y, por el otro lado, a la difosfina mediante un enlace Au-P de 2.312 Å. Mientras, el otro átomo de oro está unido, por un lado, a un átomo de Cl mediante un enlace Au-Cl de 2.284 Å y, por el otro lado se encuentra unido al otro átomo de fósforo de la difosfina mediante un enlace Au-P de 2.239 Å. Estas distancias Au-P son semejantes a las de otros derivados de oro(I) con difosfinas como el complejo $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\mu\text{-dppm})]$ (Au-P = 2.300(2) Å) y $[\text{Au}_2(\text{Fmes})_2(\mu\text{-dppm})]$ (Fmes = 2,4,6- $\text{C}_6(\text{CF}_3)_3\text{H}_2$) (Au-P =

2.284(1) Å), o $[\text{Au}_2(\text{Fmes})_2(\mu\text{-dpppe})]$ ($\text{Au-P} = 2.280(1) \text{ \AA}$).^[54] No obstante, cabe destacar que la distancia Au-P cuando tenemos en posición *trans* el átomo de cloro es algo más corta, siendo semejante a las distancias Au-P de complejos del tipo $[\text{AuCl}(\text{L})]$. Este hecho, probablemente se debe a una mayor influencia *trans* por parte del grupo GeCl_3 .

Por otra parte, el centro de oro(I) unido al átomo de Cl presenta un entorno prácticamente lineal, con un ángulo Cl-Au-P de 177.6° , sin embargo, cuando el centro de oro está enlazado al átomo de Ge, la desviación de la linealidad es más acusada, ya que el ángulo P-Au-Ge es de 169.9° , probablemente debido a la rigidez del ligando dppb y al volumen del fragmento GeCl_3 .

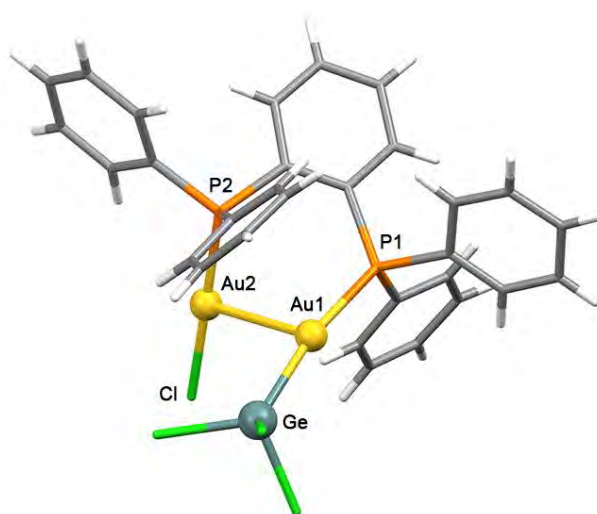


Figura 1.39. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{GeCl}_3)(\text{dppb})]$ (11).

Por último, merece la pena mencionar que al expandir la molécula se forma una red bidimensional debido a que se mantienen enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de cloro, tanto unidos al átomo de germanio como al átomo de oro, y los átomos de hidrógeno de los grupos fenilo de otras moléculas (figura 1.40).

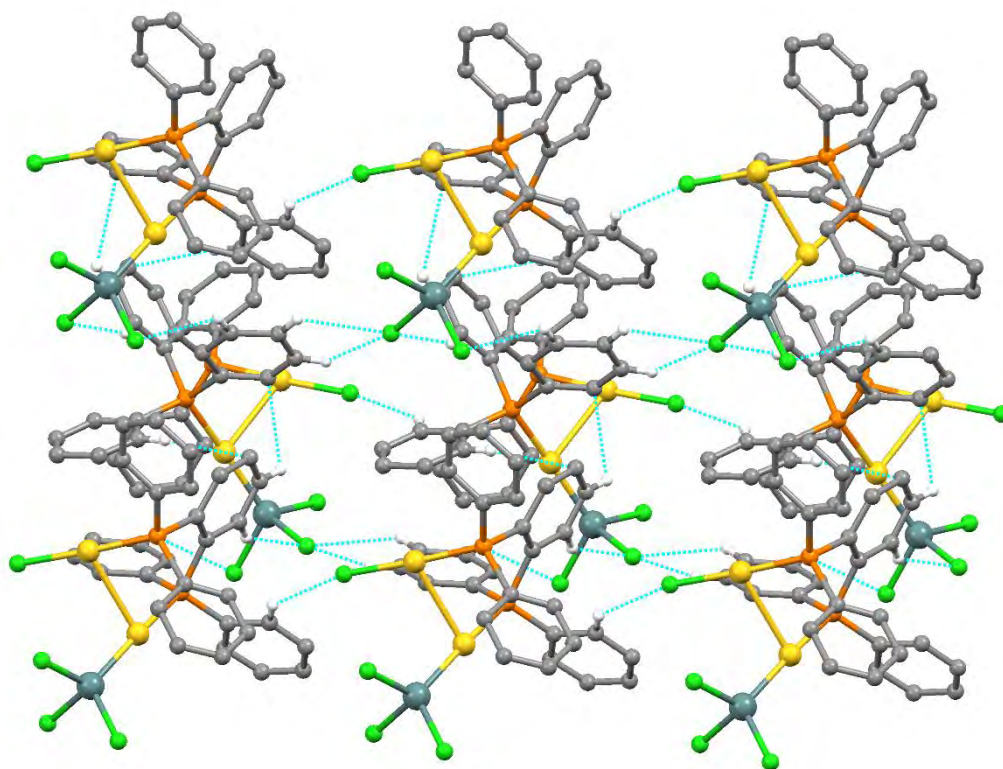


Figura 1.40. Red bidimensional que forma el compuesto **11**.

1.7.2.1. Estudio de las propiedades ópticas.

Como en los casos anteriores, estudiamos las propiedades ópticas de los compuestos **11** y **12**. En primer lugar, registramos los espectros de absorción UV-Visible en acetonitrilo y con concentraciones de $2.2 \cdot 10^{-5}$ M (**11**) y $5.5 \cdot 10^{-6}$ M (**12**). Como se puede observar en la figura 1.41, ambos complejos muestran perfiles muy similares entre sí, con bandas centradas a 225 ($\epsilon = 4.8 \cdot 10^4$ M $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$ (**11**), $7.3 \cdot 10^4$ M $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$ (**12**)) y 276 nm ($\epsilon = 1.5 \cdot 10^4$ M $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$ (**11**), $2.0 \cdot 10^4$ M $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$ (**12**)). La posición de estas bandas coincide con las de los complejos **9** y **10** (pág. 89) que se relacionaban con la banda *C* permitida, por las reglas selección de spin,^[14] y que pertenece a la transición de dipolo $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ del catión Ge $^{2+}$; y a las transiciones $\sigma \rightarrow a_\pi$ asociadas a fosfinas coordinadas, respectivamente. Además, el complejo **11** presenta un ligero ensanchamiento a 317 nm ($\epsilon = 2.0 \cdot 10^4$ M $^{-1} \cdot$ cm $^{-1}$) que podría estar relacionado con una transición prohibida asociada a la presencia de interacciones intermetálicas Au-Ge o Au \cdots Au.

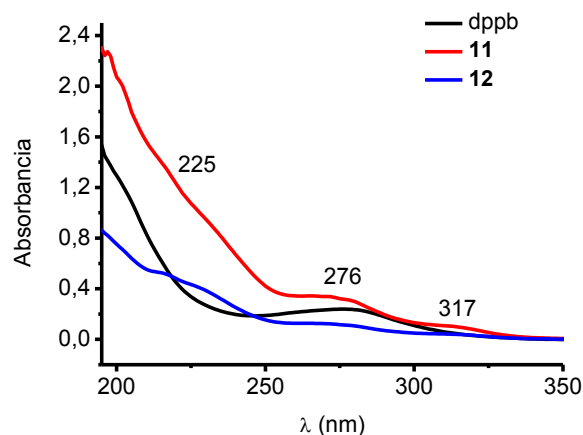


Figura 1.41. Espectro de absorción UV-Visible de los derivados **11** (rojo), **12** (azul) y el ligando dppb (negro) en acetonitrilo.

Por otra parte, los compuestos **11** y **12** muestran propiedades luminiscentes en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. Así, en el derivado **11** el máximo de excitación localizado a 400 nm conduce a un máximo de emisión de 606 nm a temperatura ambiente (figura 1.42). No obstante, al bajar la temperatura a 77K, aparece una segunda banda de emisión a 503 nm, mientras que la otra banda sufre un pequeño desplazamiento hacia mayores energías (601 nm). Merece la pena comentar que, como en el caso de los compuestos **9** y **10**, ambas emisiones presentan máximos de excitación distintos, lo que parece indicar que los estados responsables de la emisión son independientes. Debido a la similitud con los complejos **9** y **10**, podríamos asignar el origen de la banda de alta energía a la interacción entre el centro de oro(I) y el grupo GeCl_3 , mientras que la de baja energía se asocia a un estado excitado $^3[\text{d}_{\sigma^*}-\text{p}_{\sigma}]$ que se forma como consecuencia de la interacción existente entre los centros de oro(I), lo que estaría de acuerdo con los tiempos de vida significativamente más largos de la banda de menor energía, que indica un proceso fosforescente característico de las emisiones producidas por las interacciones metalofílicas entre centros de oro(I).^[17] Así, la medida del tiempo de vida del derivado **11**, en estado sólido y a 77 K para la banda de menor energía muestra un valor de $\tau_1 = 6.91 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.34$) ($\lambda_{\text{em}} = 601 \text{ nm}$), mientras que la banda de mayor energía tiene un tiempo de vida de $\tau_1 = 1.41 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.21$) ($\lambda_{\text{em}} = 503 \text{ nm}$), estando de acuerdo con lo comentado anteriormente para los compuestos **9** y **10**.

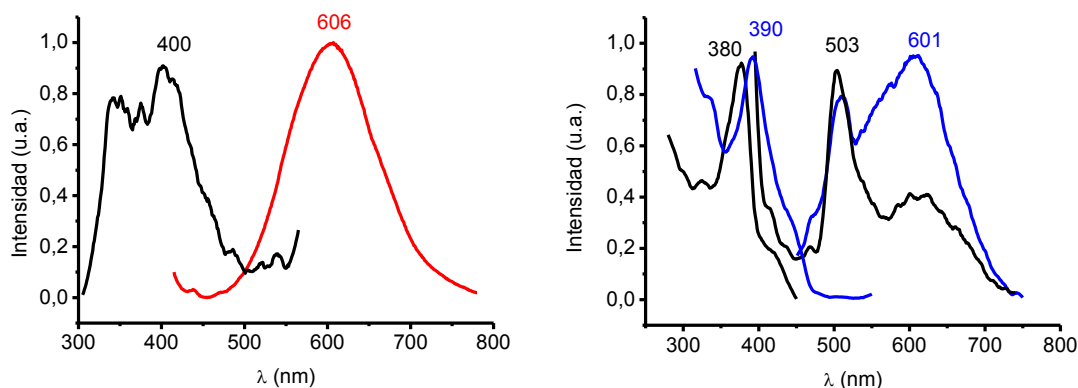


Figura 1.42. Espectros de excitación y emisión del complejo **11** a temperatura ambiente (izquierda) y a 77K (derecha) en estado sólido.

Por otro lado, el complejo **12** muestra una banda de emisión a 602 nm (exc. 465 nm) a temperatura ambiente que, como ocurre habitualmente, se desplaza a menores energías (629 nm) al bajar la temperatura a 77K (figura 1.43), probablemente, debido a que, en estas condiciones, hay una compresión de la estructura provocando que los enlaces sean más cortos.

La medida del tiempo de vida del derivado **12**, en estado sólido y a temperatura ambiente muestra un valor de $\tau_1 = 0.93 \mu\text{s}$ ($R^2 = 1.24$), lo cual nos sugiere que la emisión es debida a un proceso fosforescente.

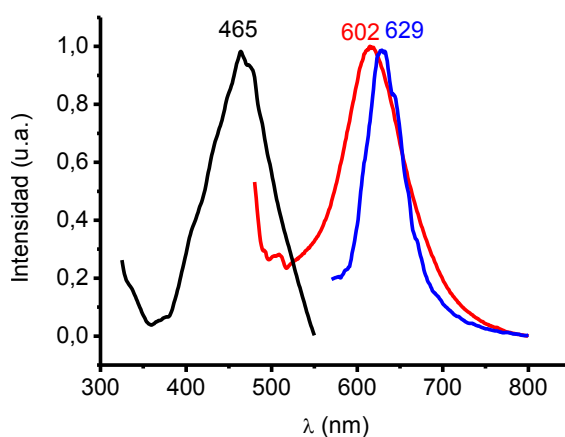


Figura 1.43. Espectros de excitación (negro) y emisión del complejo **12** a temperatura ambiente (rojo) y a 77K (azul) en estado sólido.

Merece la pena comentar, que las propiedades ópticas de compuestos tipo $[\text{Au}(\text{dppb})_2]\text{X}$ donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{BF}_4$ y PF_6 han sido ya estudiadas previamente,^[52] observándose una fuerte dependencia de la energía de emisión de fosforescencia según el contranión utilizado, el cual es capaz de cambiar la simetría de la molécula provocando que se produzcan interacciones π - π intraligando o interligando, entre los anillos fenilo de la difosfina (ver figura 1.44). Cuando dichas interacciones son intraligando los compuestos emiten en el azul, mientras que cuando las interacciones son interligando se produce una disminución en la diferencia de energía entre los orbitales involucrados en la emisión, que provoca el desplazamiento de la emisión hacia el rojo.

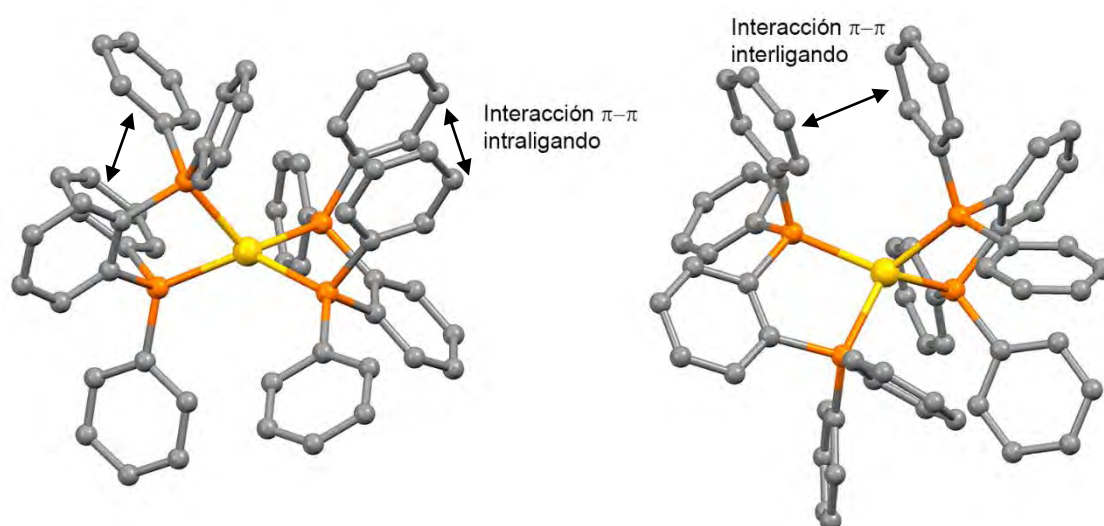


Figura 1.44. Disposición estructural del catión $[\text{Au}(\text{dppb})_2]^+$ dependiendo del anión que le acompañe (Cl^- y BF_4^- , izquierda; PF_6^- , derecha).

Así pues, tanto la energía de emisión como el tiempo de vida obtenidos en el complejo **12**, son comparables con los obtenidos para el complejo $[\text{Au}(\text{dppb})_2]\text{PF}_6$,^[52] como muestra la siguiente la tabla.

Compuestos	$\lambda_{\text{excitación}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emisión}}$ (nm)	τ (μs)
$[\text{Au}(\text{dppb})_2]\text{PF}_6$	420	596	0.35
$[\text{Au}(\text{dppb})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]$ (12)	465	602	0.93

Tabla 1.12. Tabla comparativa de las propiedades ópticas del complejo **12** y $[\text{Au}(\text{dppb})_2]\text{PF}_6$.

Por todo ello, de forma tentativa, proponemos que el anión $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ modifica la estructura del catión provocando interacciones π - π interligando entre los anillos fenilo de la difosfina e, incluso, interacciones CH-Cl, como ocurre cuando el contranión es PF_6^- , por lo que su estructura molecular debe ser muy similar a la de dicho compuesto.^[52] Por ello, como se ha descrito previamente, probablemente, la emisión del compuesto **12** está gobernada principalmente por transferencias de carga desde un átomo de fósforo a grupos fenilo de los ligandos dppb, junto con una pequeña contribución de una transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT, $\sigma \rightarrow \pi^*$).

Por último, hemos realizado las medidas de la luminiscencia en disolución de acetonitrilo desoxigenado a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M para ambos complejos (figura 1.45). El espectro de emisión del derivado **11** exhibe una banda a alta energía centrada a 402 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm) que podría ser debida a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenílicos del ligando. Este resultado es consistente con los datos de conductividad iónica que están de acuerdo con un electrolito 1:1 ($75 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) probablemente debido, o bien a la ruptura del enlace Au-Cl, o bien a la ruptura del enlace Au-GeCl₃ en disolución, lo que explicaría la desaparición de la banda de emisión debida a esta interacción.

Así, el espectro registrado para el complejo **12** muestra una banda ancha con dos máximos a 521 y 588 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 428$ nm) que podrían estar relacionados con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenílicos y transferencias de carga desde un átomo de fósforo a grupos fenilo de los ligandos dppb como ocurre en estado sólido, respectivamente.

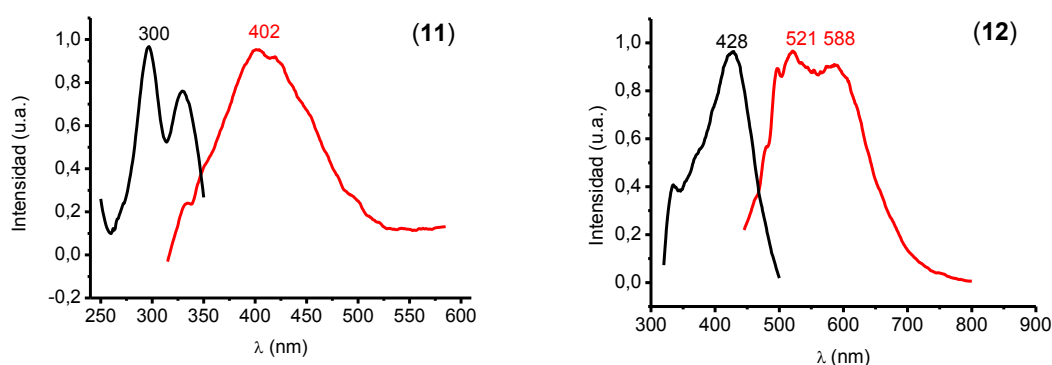
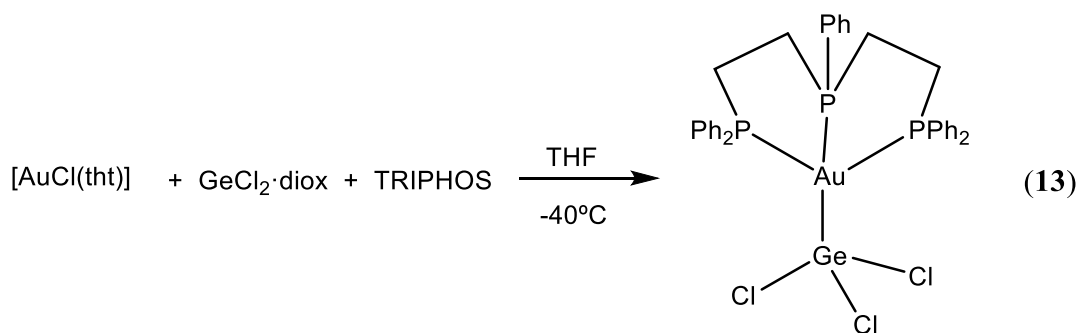


Figura 1.45. Espectros de excitación y emisión del complejo **11** y **12** a temperatura ambiente y en disolución de acetonitrilo.

1.7.3. Síntesis y caracterización del derivado $[Au(GeCl_3)(TRIPHOS)]$ (**13**).

Vistos los antecedentes anteriores, nos pareció adecuado estudiar si la adición de una trifosfina en presencia de ambos metales, oro y germanio, afectaba a la disposición estructural del compuesto formado, comparándola con los compuestos anteriores con mono- o difosfinas. Así, retomando la estrategia sintética inicial, llevamos a cabo la reacción de inserción entre el precursor $[AuCl(tht)]$ y un equivalente de $GeCl_2 \cdot diox$, en tetrahidrofurano y a $-40^\circ C$. Tras 10 minutos en agitación se adiciona un equivalente de bis-(2-difenilfosfinoetil)-fenilfosfina (TRIPHOS) (ecuación 1.9). Después de dos horas de agitación, evaporación y precipitación con *n*-hexano obtenemos un sólido blanco, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Éste, muestra buena solubilidad en disolventes comunes, tales como diclorometano, tetrahidrofurano, acetona y acetonitrilo, siendo insoluble en *n*-hexano y éter dietílico.



Ecuación 1.9. Síntesis del compuesto **13**.

Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del fragmento $GeCl_3$ a 282.6 (d) y 354.2 cm^{-1} (m)^[18] y las correspondientes al ligando TRIPHOS coordinado al centro de oro(I) a 477.9 (m) y 511.3 cm^{-1} (m).^[19]

El espectro de RMN de 1H del complejo **13** en CD_2Cl_2 muestra los multipletes correspondientes a los protones metilénicos de la trifosfina en torno a 2.45 y 2.25 ppm, además de las señales propias de los protones aromáticos entre 7.84 y 7.21 ppm.

Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ del complejo **13** en CD_2Cl_2 recoge un conjunto de señales correspondientes a un sistema A_2B , poniendo de manifiesto que los dos átomos de fósforo laterales son equivalentes entre sí, pero inequivalentes con el átomo de fósforo central. Dichas señales aparecen a un desplazamiento químico de 23.82 y 26.28 ppm, siendo el acoplamiento $J_{P-P} = 103.68$ Hz (figura 1.46). Estos hechos están

de acuerdo con la coordinación de los átomos de fósforo al centro de Au(I), pues su posición aparece desplazada a campo más bajo que las señales de la fosfina libre, que aparecen como un sistema AX₂ a -12.64 (d, 2P) y -16.00 ppm (t, 1P) con una constante de acoplamiento de $^3J_{P-P} = 29.16$ Hz.

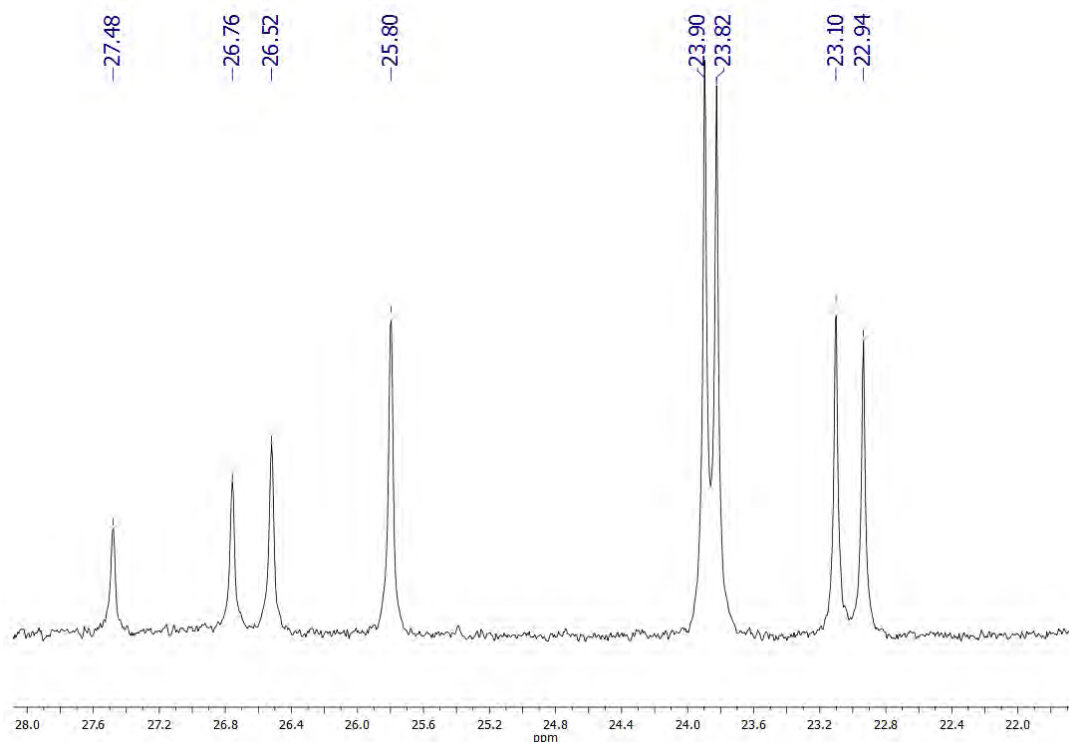


Figura 1.46. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2 del compuesto **13**.

Por otra parte, el análisis elemental realizado para el compuesto **13** está de acuerdo con el resultado esperado para la estequiometría propuesta (ver parte experimental). Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, observándose los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{Au}(\text{TRIPHOS})]^+$ a $m/z = 731$ (100%) en el espectro MALDI-TOF(+) y $[\text{GeCl}_3]^-$ a $m/z = 178.8$ (100%) en el espectro MALDI-TOF(-).

Finalmente, si bien no se consiguieron cristales adecuados para determinar la estructura del derivado **13** por difracción de rayos X, de modo que no podemos establecer con total certeza acerca de su disposición estructural, si bien los datos analíticos y espectroscópicos indican una estequiometría $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{TRIPHOS})]$. Este hecho, junto con las observaciones derivadas del análisis de los espectros de RMN, que revelan un sistema A₂B desplazado con respecto a la fosfina libre, parece indicar la coordinación de los tres átomos de fósforo al átomo de oro central. Además, el análisis elemental está de

acuerdo con la estequiometría propuesta, en la que un solo fragmento de GeCl_3 se coordina al centro metálico.

1.7.3.1. Estudio de las propiedades ópticas del derivado $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{TRIPHOS})]$ (**13**).

Se ha llevado a cabo la medida del espectro de absorción UV-Visible para el complejo **13** en disolución de CH_3CN con una concentración de $5.5 \cdot 10^{-6}$ M, donde se observan una banda a 225 nm ($\epsilon = 5.9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que se asigna a la banda C permitida, por las reglas selección de spin ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ del catión Ge^{2+})^[14] así como la banda correspondiente a las transiciones $\sigma \rightarrow a_\pi$ asociadas a fosfinas coordinadas a 270 nm ($\epsilon = 2.4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (figura 1.47).^[25]

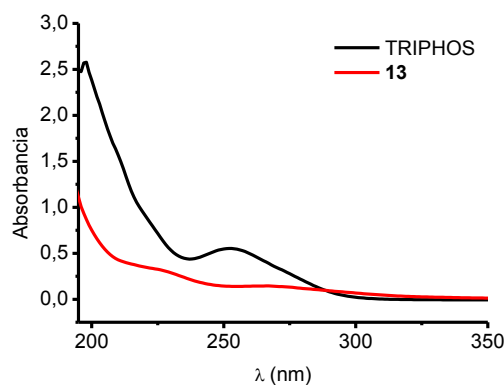


Figura 1.47. Espectro de absorción UV-Visible del complejo **13** (rojo) y el ligando TRIPHOS (negro) en acetonitrilo.

Asimismo, se ha llevado a cabo la medida de la luminiscencia del complejo **13** a temperatura ambiente, en disolución de acetonitrilo y a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M (figura 1.48). Dicho espectro exhibe una banda a 467 nm (λ_{exc} 360 nm). No obstante, cuando se registra el espectro del ligando TRIPHOS libre se observa una banda a 356 nm (λ_{exc} 300 nm), probablemente debida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenílicos del ligando libre. Estos datos, y el hecho de que la conductividad iónica está de acuerdo con valores correspondientes a electrolitos 1:1 ($76 \text{ } \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$), nos sugiere la disociación del enlace Au-Ge y que la emisión del complejo **13**, en estas condiciones, podría ser debida a transiciones internas del ligando del tipo $\sigma \rightarrow a_\pi$ (ILCT) mezclado con una transferencia de carga metal ligando (MLCT) ($d(\text{metal}) \rightarrow \pi^*(\text{fosfina})$).^[26,55,56]

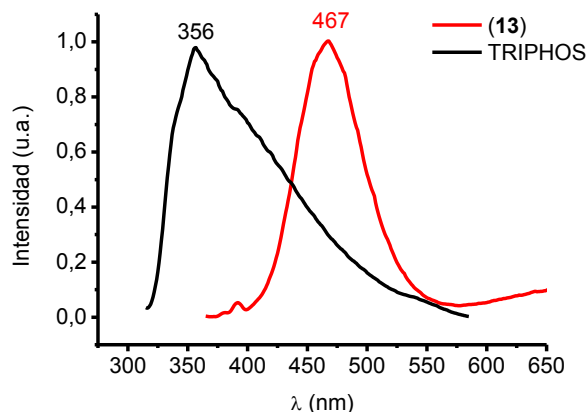


Figura 1.48. Espectros de emisión del complejo **13** (rojo) y el ligando TRIPHOS (negro) en disolución de acetonitrilo.

Por último, hemos medido la luminiscencia del complejo **13** en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (ver figura 1.49). Así, el espectro de emisión a temperatura ambiente presenta una banda a 530 nm (exc. 380 nm) que se desplaza a mayores energías (500 nm) cuando disminuimos la temperatura a 77 K, lo que suele asociarse al carácter rígido de la estructura (rigidocromismo luminiscente), responsable de que apenas varíen las distancias de enlace al descender la temperatura.^[29–31] La posición a la que aparece dicha banda, nuevamente, puede asignarse a la interacción Au-GeCl₃, de manera similar a lo comentado para los complejos anteriores.

También, como antes, el tiempo de vida del derivado **13** en estado sólido a temperatura ambiente es del orden de microsegundos, ajustándose a un decaimiento biexponencial [$\tau_1 = 0.72 \mu\text{s}$ (25.5%), $\tau_2 = 7.83 \mu\text{s}$, (74.5%) ($R^2 = 1.11$)]. Este hecho, parece indicar que se trata de un proceso fosforescente.

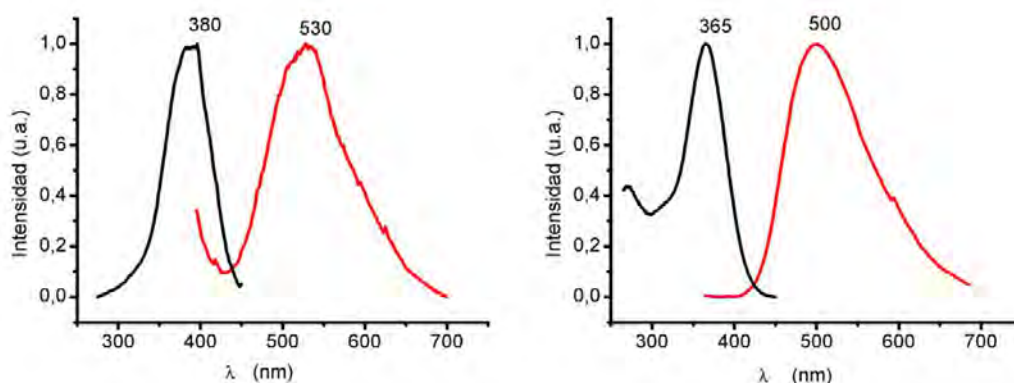


Figura 1.49. Espectro de excitación (negro) y emisión del complejo **13** (rojo) en estado sólido a temperatura ambiente (izquierda) y a 77 K (derecha).

Por lo tanto, de estos hechos parece desprenderse que las reacciones de inserción llevadas a cabo empleando como ligandos auxiliares difosfinas o trifosfinas, en algunos casos, no dan lugar a los resultados esperados inicialmente, como ocurre en el caso de los complejos **9** y **12**, en los que se produce una reorganización de los ligandos formando los cationes $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ y $[\text{Au}(\text{dppb})_2]^+$, respectivamente. Por otra parte, la luminiscencia en estos complejos está basada fundamentalmente en las interacciones metálicas Au(I)-Au(I) y Au(I)-Ge(II), excepto en el complejo **12**, en el que los orbitales involucrados en la transición responsable de la emisión de luz, parecen estar localizados en el ligando dppb.

1.8. Bibliografía.

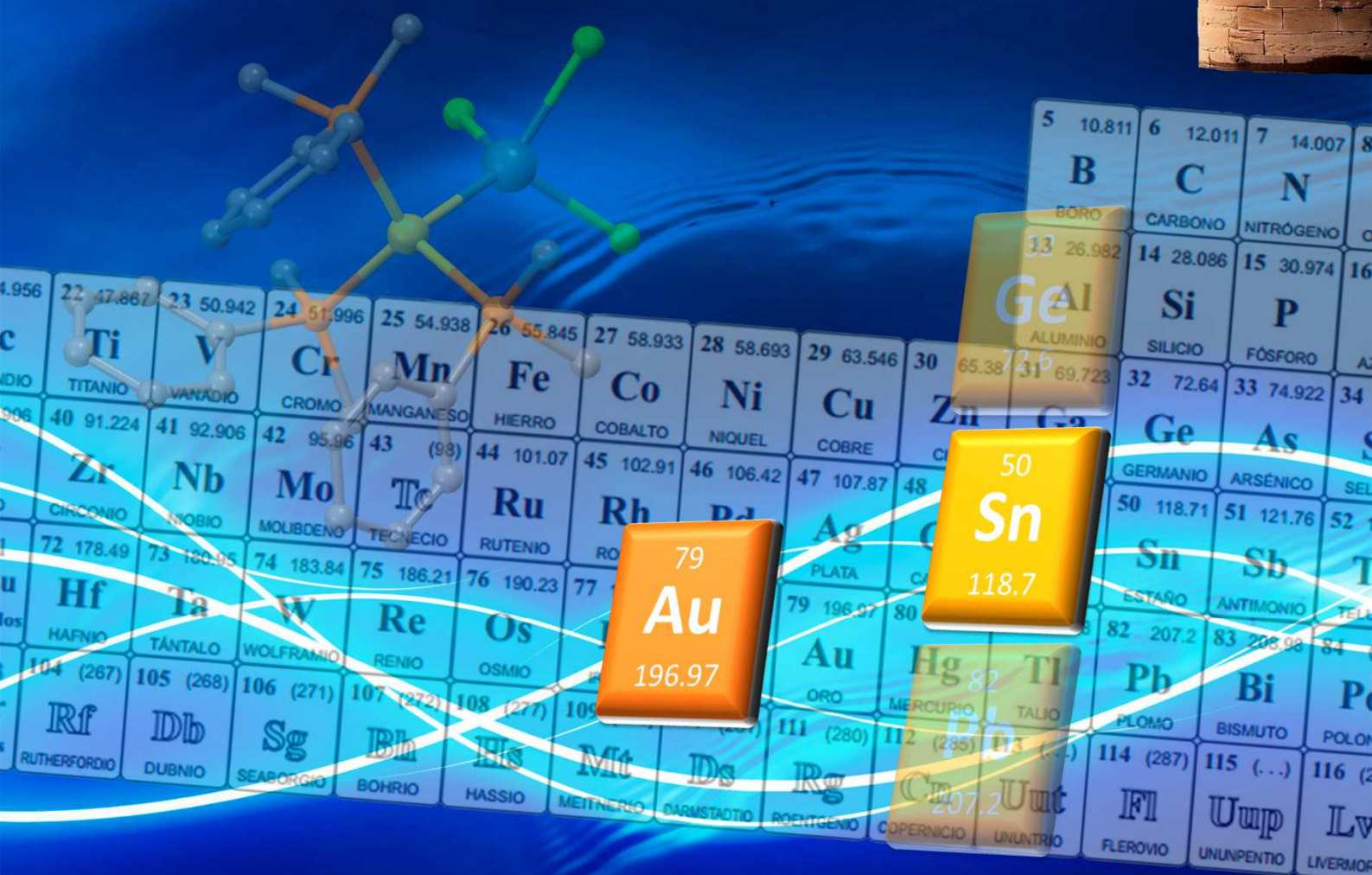
- [1] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5942–5943.
- [2] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2022–2023.
- [3] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1631–1637.
- [4] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, J. Pérez, *Dalton Trans.* **2004**, 1801–1806.
- [5] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1056–1063.
- [6] V. R. Bojan, E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, C. Silvestru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11564–11565.
- [7] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nema, M. E. Olmos, J. Pérez, C. Silvestru, *Chem. Commun.* **2007**, 571–573.
- [8] T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1733–1734.
- [9] C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3236–3238.
- [10] J. M. Forward, Z. Assefa, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9103–9104.
- [11] Z. Assefa, J. M. Forward, T. A. Grant, R. J. Staples, B. E. Hanson, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *352*, 31–45.
- [12] K. A. Barakat, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14228–14229.
- [13] P. Sinha, A. K. Wilson, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12488–12489.
- [14] H. Nikol, A. Becht, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3277–3279.
- [15] K. L. Stevenson, M. G. Emley, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1998**, *119*, 171–175.
- [16] A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2919–2920.
- [17] D. M. Roundhill and J. P. Fackler Jr, *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, New York, **1999**.
- [18] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 149–354.

- [19] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1–273.
- [20] M. Contel, K. W. Hellmann, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, M. Laguna, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3713–3715.
- [21] J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3896–3903.
- [22] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5324–5325.
- [23] U. Anandhi, P. R. Sharp, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 3521–3526.
- [24] J. M. López-de-Luzuriaga, in *Mod. Supramol. Gold Chem.* (Ed.: A. Laguna), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, pp. 347–401.
- [25] D. J. Fife, K. W. Morse, W. M. Moore, *J. Photochem.* **1984**, *24*, 249–263.
- [26] C. Kutal, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 213–252.
- [27] R. V. Bojan, R. Czerwieniec, A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, H. Yersin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4267–4277.
- [28] R. V. Bojan, J. M. Lopez-De-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. Echeverria, O. Lehtonen, D. Sundholm, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 67–76.
- [29] A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711–743.
- [30] Ferrandi, G. J., *Elements of Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- [31] S. Wang, G. Garzon, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623–4629.
- [32] Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3878–3896.
- [33] A. Pucci, G. Ruggeri, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8282–8291.
- [34] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
- [35] K. Ariga, T. Mori, J. P. Hill, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 158–176.
- [36] X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3376–3390.
- [37] C. Jobbágy, A. Deák, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4434–4449.
- [38] C. Khin, A. S. K. Hashmi, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1063–1069.
- [39] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [40] Z. Assefa, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2790–2798.
- [41] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernandez, M. D. Villacampa, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1679–1685.

- [42] A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1115–1116.
- [43] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2751–2757.
- [44] H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Mueller, *Organometallics* **1986**, *5*, 566–574.
- [45] J.-C. Wang, L.-K. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 704–706.
- [46] A. Bauer, Ph.D. Thesis, Technical University of Munich, **1996**.
- [47] C.-M. Che, H.-L. Kwong, V. W.-W. Yam, K.-C. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 885–886.
- [48] H.-R. C. Jaw, M. M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1028–1037.
- [49] W.-F. Fu, K.-C. Chan, V. M. Miskowski, C.-M. Che, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1999**, *38*, 2783–2785.
- [50] C.-M. Che, H.-L. Kwong, C.-K. Poon, V. W.-W. Yam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3215–3219.
- [51] C. King, J.-C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2145–2149.
- [52] M. Osawa, I. Kawata, S. Igawa, A. Tsuboyama, D. Hashizume, M. Hoshino, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 3708–3711.
- [53] I. J. B. Lin, J. M. Hwang, D.-F. Feng, M. C. Cheng, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3467–3472.
- [54] E. J. Fernández, A. Laguna, M. E. Olmos, in (Ed.: B.-A. in O. Chemistry), Academic Press, **2004**, pp. 77–141.
- [55] A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, S. J. Teat, J. M. López-de-Luzuriaga, M. C. Lagunas, *Dalton Trans.* **2004**, 3459–3467.
- [56] A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 243–251.

Capítulo 2

Síntesis de Compuestos Heterometálicos de Au(I) y Sn(II)



5	10.811	6	12.011	7	14.007	8	16.005
B	C	N	O				
BORO	CARBONO	NITRÓGENO	OXÍGENO				
11	18.998	12	20.180	13	26.982	14	28.086
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
LITIO	BERILIO	BORO	CARBONO	NITRÓGENO	OXÍGENO	FLUORURO	NEÓN
19	20.180	20	24.305	21	26.982	22	27.975
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
CALCIO	SCANDIO	TITANIO	VANADIO	CROMO	MANGANESO	HIERRO	COBALTO
29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
POTASIO	CALCIO	SCANDIO	TITANIO	VANADIO	CROMO	MANGANESO	HIERRO
39	40	41	42	43	44	45	46
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
POTASIO	CALCIO	SCANDIO	TITANIO	VANADIO	CROMO	MANGANESO	HIERRO
47	48	49	50	51	52	53	54
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
PLATA	CADAVIO	ESTANIO	ANTIMONIO	TELURO	YODO	XENÓN	
79	80	81	82	83	84	85	86
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
ORO	MERCURIO	TALIO	PLOMO	BISMUTO	POLONIO	ASTATINO	RADIOACTIVO
108	112	116	120	124	128	132	136
Hs	Cn	Fl	Mc	Lv	Uup	Lr	Uuq
HASSIO	MEITNERIO	DARMSTADTIO	ROENTGENIO	COPERNICIO	UNUNTRIO	FLEROVIO	UNUNPENTIO

2.1. Introducción.

Tal y como ha quedado reflejado en el capítulo 1, la combinación de los dos fragmentos $[\text{AuL}_3]^+$ y $[\text{GeCl}_3]^-$, que por separado presentan propiedades luminiscentes, produce una nueva familia de compuestos con enlace Au(I)-Ge(II) y nos ofrecen unas propiedades ópticas diferentes. Además, hemos observado en esos nuevos compuestos que la variación de los ligandos fosfina, su volumen, el número de átomos dadores que poseen, etc, provoca cambios tanto en las estructuras encontradas como en sus propiedades ópticas.

Así, con objeto de comprobar si este mismo comportamiento lo siguen otros elementos representativos, elegimos como precursor SnCl_2 para así comprobar si el centro metálico unido a oro también es un parámetro a considerar en el posible cambio de sus propiedades ópticas.

Como se ha comentado en la introducción general de esta Memoria, sólo se conocen unos pocos ejemplos de complejos con enlace oro-estaño y la mayoría de ellos están clasificados como clústeres^[1-8] o contienen estannoboratos que actúan como "metaloligandos" en el centro de oro.^[3,6,7,9-12]

De la misma forma que en el estudio anterior de compuestos de Au y Ge, también estudiaremos cómo afecta la presencia de los distintos ligandos fosfina unidos al centro de oro(I).

Además, como ya se ha mencionado en la introducción, las propiedades fotofísicas de complejos que presentan interacción Au(I)-Sn(II) se mantienen prácticamente inexploradas. De hecho, hasta la fecha sólo se ha realizado un estudio sobre el compuesto tricloroestannato tris(trifenilfosfina) oro(I), para el cual se propuso que en el proceso de excitación se producía una transferencia de carga desde el estaño al centro de oro. Esta transición provocaría la ruptura del enlace oro-estaño y la descomposición del complejo debido a la reducción de oro(I) a oro(0) con la consiguiente oxidación de Sn(II) a Sn(III), el cual es inestable y desproporcionaría a dicloruro de estaño y tetracloruro de estaño (figura 2.1).^[13]

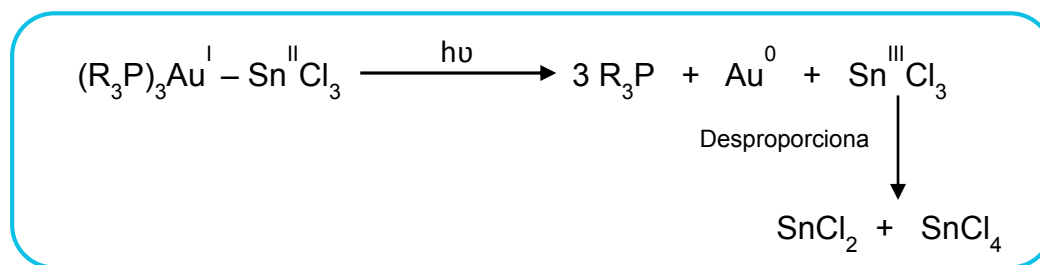


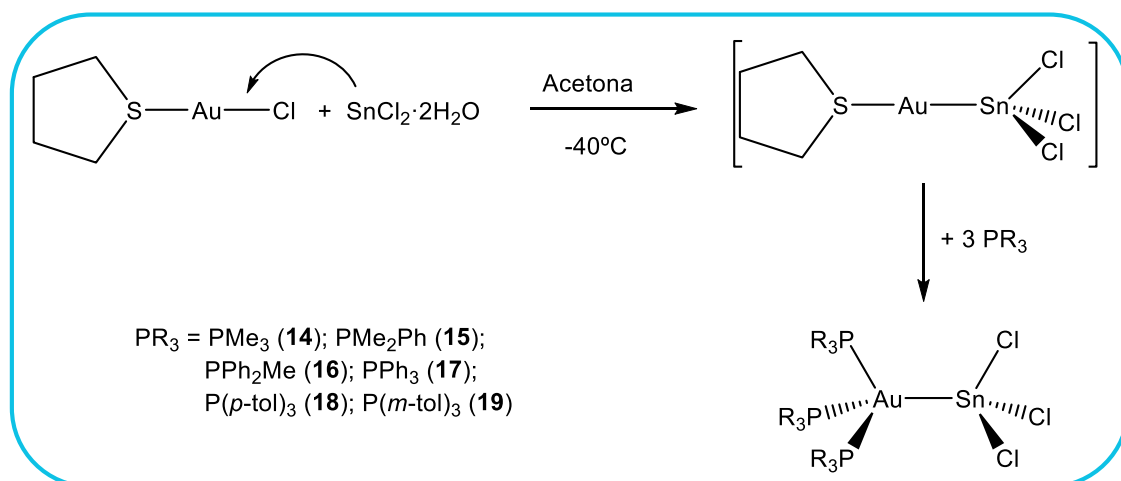
Figura 2.1. Propuesta del proceso de descomposición que se desencadena al irradiar el complejo $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$.

Por último, al igual que en el capítulo 1, en el presente capítulo se describirán los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos, los cuales nos permitirán conocer mejor la naturaleza de las interacciones presentes y la influencia de los ligandos fosfina en sus propiedades fotofísicas, analizando las estructuras de las moléculas tanto en el estado fundamental como en el estado excitado desde el que se produce la emisión de luz.

2.2. Síntesis y caracterización de los derivados $[Au(SnCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (14); $L = PMe_2Ph$ (15); $L = PMePh_2$ (16); $L = PPh_3$ (17); $L = P(p-tol)_3$ (18); $L = P(m-tol)_3$ (19) y $[Au(SnCl_3)(P(o-tol)_3)_2]$ (20).

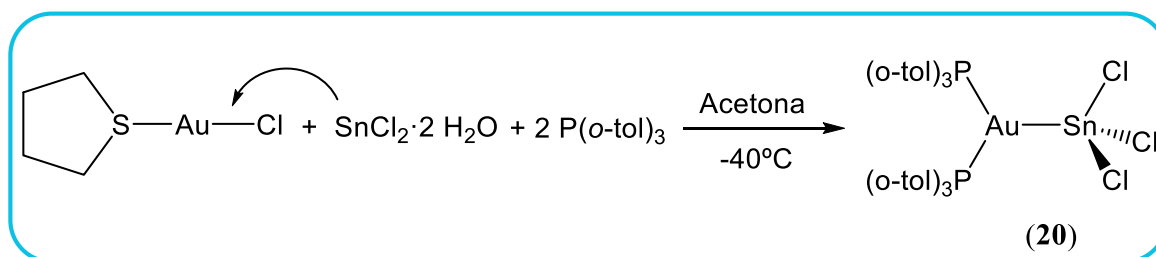
La síntesis de los derivados con interacción oro-estaño $[Au(SnCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (14); $L = PMe_2Ph$ (15); $L = PMePh_2$ (16); $L = PPh_3$ (17); $L = P(p-tol)_3$ (18); $L = P(m-tol)_3$ (19)) se ha llevado a cabo siguiendo un proceso similar al expuesto en el capítulo 1 para los compuestos de oro y germanio. En la primera etapa, se hace reaccionar $[AuCl(tht)]$ con $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ en relación molar 1:1, a baja temperatura ($-40^\circ C$), en condiciones de atmósfera inerte y utilizando acetona como disolvente. En este proceso se produce la inserción del $SnCl_2$ en el enlace Au-Cl del precursor, conduciendo a una disolución de color rojo anaranjado debido a la formación del intermedio de reacción $[Au(SnCl_3)(tht)]$, el cual se utiliza *in situ* en la segunda etapa de reacción (ver ecuación 2.1). En esta segunda etapa se añade la fosfina correspondiente en relación molar 1:3 observándose una pérdida de color paulatina conforme la temperatura va aumentando hasta temperatura ambiente. Los compuestos **14**, **16** y **17** precipitan directamente en el medio de reacción siendo aislados como sólidos blancos. En el caso de los complejos **15**, **18** y **19** es necesaria la evaporación del disolvente a pequeño volumen y la adición de *n*-hexano. Todos estos compuestos muestran una gran estabilidad al aire y la humedad, son solubles en disolventes orgánicos como diclorometano, tolueno o acetonitrilo e insolubles en *n*-hexano y dietil éter. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.

Merece la pena señalar que el derivado **17** ya había sido preparado en 1966 por tratamiento de $[AuCl(PPh_3)]$ con $SnCl_2 \cdot 2H_2O$,^[14] si bien fue caracterizado únicamente por espectroscopía IR y difracción de rayos X de polvo, siendo desconocida su estructura molecular hasta el momento.



Ecuación 2.1. Síntesis de los complejos **14** – **19**.

De manera similar a lo que ocurría para los derivados de Au-Ge con el ligando $\text{P}(o\text{-tol})_3$ no ha sido posible sintetizar el compuesto análogo $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_3]$. Así decidimos llevar a cabo dicha reacción en estequiometría 1:1:2 (Au:Sn:fosfina) como muestra la ecuación 2.2, obteniéndose el derivado $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (**20**) como un sólido blanco, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente.



Ecuación 2.2. Síntesis del derivado **20**.

Todos los compuestos se han caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas habituales. De esta manera, la presencia de los ligandos fosfina se confirma mediante sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ empleando cloroformo deuterado como disolvente para los compuestos **14-17** y acetona deuterada para los complejos **18-20**. Todos ellos muestran un único singlete a 1.92 (**14**), -2.51 (**15**), 9.41 (**16**), 29.40 (**17**), 33.07 (**18**), 29.64 (**19**) y 21.58 ppm (**20**), el cual aparece desplazado considerablemente a campo más bajo respecto a los desplazamientos químicos de las fosfinas libres, lo que nos indica la coordinación de los átomos de fósforo a los centros de oro(I). Además, sus espectros de RMN de ^1H muestran las resonancias características de los grupos metilo y/o grupos fenilo unidos al átomo de fósforo (ver tabla 2.1).

Los espectros de masas MALDI(+) de los complejos neutros **14-20** exhiben como pico base el correspondiente al catión $[\text{Au}(\text{PR}_3)_2]^+$, el cual es muy estable y se forma debido a la pérdida de un ligando P-dador del catión $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$, excepto en el complejo **20**, cuya estequiometría inicial es con dos fosfinas. Mientras, en el espectro de MALDI(-) aparece siempre como pico base, el correspondiente al anión SnCl_3^- a $m/z = 225$ (100%). De la misma manera, el espectro de IR en Nujol evidencia la presencia del fragmento $[\text{SnCl}_3]^-$ mostrando, entre otras, bandas a 302 (f) cm^{-1} (**14**), 283 (f) cm^{-1} (**15**), 278 (f) cm^{-1} (**16**), 280 (f) cm^{-1} (**17**), 287 (f) cm^{-1} (**18**), 277 (f) cm^{-1} (**19**), 261 (f) cm^{-1} (**20**),^[15] y los modos de vibración propios de tensión $\nu(\text{C-P})$ y $\nu(\text{Au-P})$ que aparecen en torno a 408 (m) y 693 (m) cm^{-1} .^[16]

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN δ/ppm	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN Ligando libre δ/ppm	^1H -RMN δ/ppm	^1H -RMN Ligando libre δ/ppm
14	1.92 (s)	-61.50 (s)	1.56 [d, 9H, CH ₃]	0.98 [d, 9H, CH ₃]
15	-2.51 (s)	-30.60 (s)	1.78 [d, 6H, CH ₃] 7.37-7.72 [m, 5H, H _{arom}]	0.98 [d, 6H, CH ₃] 7.30-7.65 [m, 5H, H _{arom}]
16	9.41 (s)	-27.20 (s)	1.99 [d, 3H, CH ₃] 7.27-7.37 [m, 10H, H _{arom}]	0.98 [d, 3H, CH ₃] 7.21-7.48 [m, 10H, H _{arom}]
17	29.40 (s)	-6.40 (s)	7.40-7.51 [m, 15H, H _{arom}]	7.27-7.30 [m, 15H, H _{arom}]
18	33.07 (s)	-6.40 (s)	2.36 [s, 9H, CH ₃] 7.17 [m, 12H, H _{arom}]	2.31 [s, 9H, CH ₃] 7.13-7.19 [m, 12H, H _{arom}]
19	29.64 (s)	-3.20 (s)	2.15 [s, 9H, CH ₃] 7.09-7.30 [m, 12H, H _{arom}]	2.31 [s, 9H, CH ₃] 6.83-7.27 [m, 12H, H _{arom}]
20	21.58 (s)	-27.80 (s)	2.54 [s, 9H, CH ₃] 6.84-7.43 [m, 12H, H _{arom}]	2.33 [s, 9H, CH ₃] 7.19-7.28 [m, 12H, H _{arom}]

Tabla 2.1. Datos espectroscópicos de los derivados **14-20**.

2.3 Estudio de las estructuras cristalinas de los derivados $[Au(SnCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (14); $L = PMe_2Ph$ (15); $L = PPh_2$ (16); $L = PPh_3$ (17)).

Las estructuras cristalinas de los derivados $14 \cdot CH_2Cl_2$, **15**, **16**, y $17 \cdot 2CH_2Cl_2$ (figura 2.2) se determinaron mediante difracción de rayos X de monocristal, los cuales se obtienen por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución de los compuestos **14** y **17** en diclorometano; por difusión de éter dietílico en una disolución del complejo **15** en cloroformo; o por lenta evaporación de una disolución del complejo **16** en acetona.

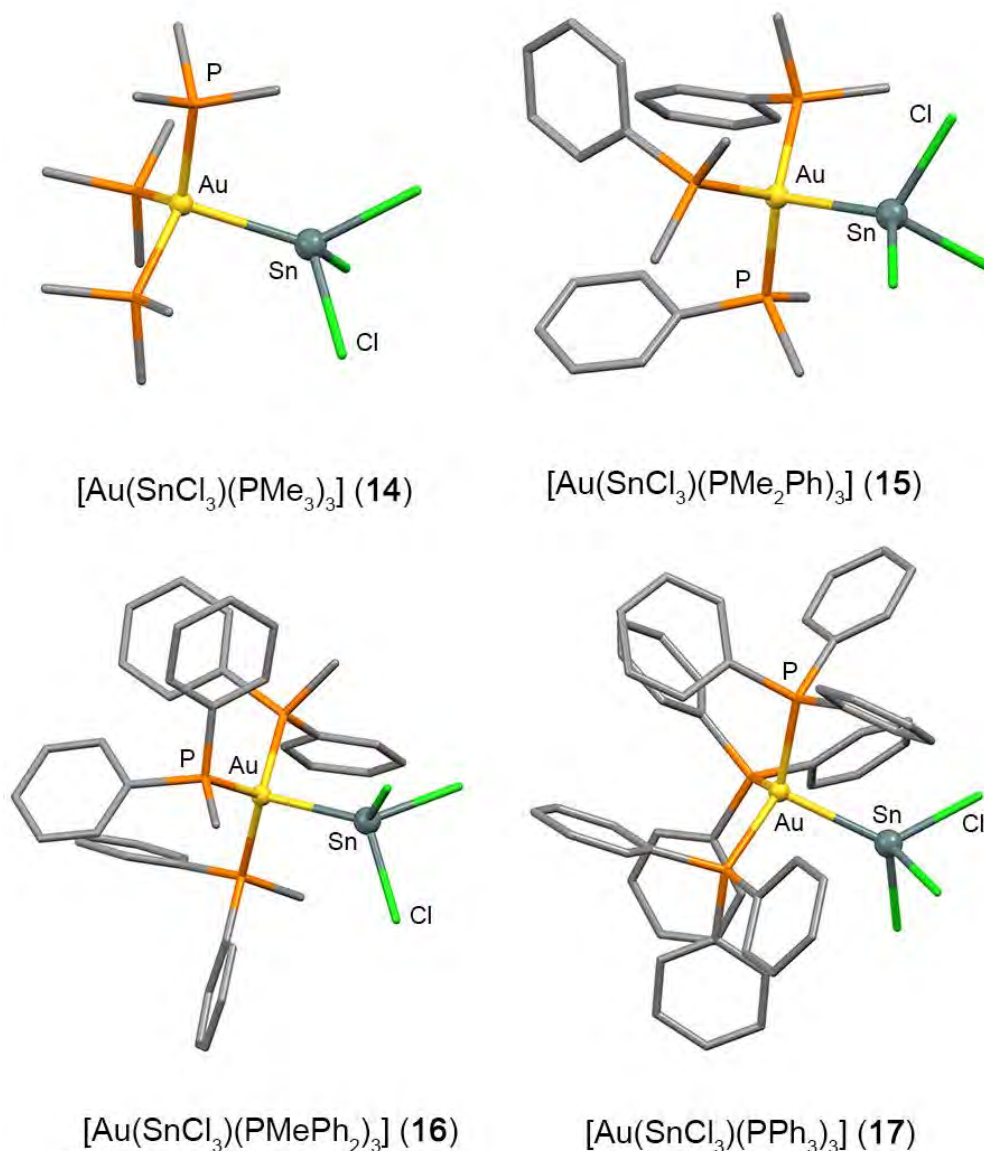


Figura 2.2. Estructuras cristalinas encontradas para los complejos **14** (arriba, izquierda), **15** (arriba, derecha), **16** (abajo, izquierda) y **17** (abajo, derecha). Los átomos de hidrógeno y las moléculas de CH_2Cl_2 han sido omitidos por claridad.

Como muestra la figura 2.2, los cuatro compuestos presentan estructuras moleculares muy similares. Todas ellas constan de un fragmento SnCl_3 y un grupo $\text{Au}(\text{PR}_3)_3$ unidos mediante un enlace covalente Au-Sn, que proporciona un entorno pseudotetraédrico al centro de oro(I). Mientras, el estaño se aproxima más a una disposición piramidal trigonal y, así, los ángulos de enlace Au-Sn-Cl son más abiertos que los ángulos Cl-Sn-Cl. En la tabla 2.2 se resumen los parámetros estructurales más importantes, y en la parte experimental (pág. 394) se describen los detalles de la toma de datos y de refinamiento de las cuatro estructuras.

	14	15	16	17
Au-Sn	2.7242(5)	2.6786(8)	2.7272(4)	2.7523(2)
Au-P	2.3705(16)	2.3644(18)	2.4238(14)	2.4149(7)
Sn-Cl	2.4463(19)	2.417(2)	2.3909(13)	2.4237(8)
Au-Sn-Cl	117.58(5)	121.99(6)	116.79(3)	121.90(2)
Cl-Sn-Cl	95.37(7)	94.53(8)	96.55(5)	94.90(3)
P-Au-Sn	103.08(5)	104.09(4)	102.58(3)	101.363(19)
P-Au-P	115.64(6)	114.86(3)	117.39(4)	113.76(3)

Tabla 2.2. Distancias (Å) y ángulos (°) más destacados de los complejos **14** - **17**.

Los enlaces Au-Sn se encuentran en estas especies en un rango entre 2.6763(8) Å para el complejo **16** y 2.7523(2) Å para el complejo **14**· CH_2Cl_2 . Éstos son más largos que los que se encuentran en otros compuestos con átomos de oro(I) dicoordinados, tales como en $[\text{Au}\{\text{SnX}(\text{HMDS})_2\}\{\text{Sn}(\text{HMDS})_2(\text{THT})\}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Bu}$; $\text{HMDS} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) (2,5711(5) - 2,6141(2) Å)^[17] o en $[\text{Au}(\text{MeSi}\{-\text{Me}_2\text{SiN}(p\text{-tolil})_3\text{Sn}\})(\text{PPh}_3)]$ (2.5651(13) Å),^[18] pero similares o incluso más cortos que en el derivado $[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2(\text{MeSi}\{-\text{Me}_2\text{SiN}(p\text{-tolil})_3\text{Sn}\})(\text{PPh}_3)]$ (2.6804(13) Å)^[18] o en $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (2,881(1) Å),^[19] los cuales presentan centros de oro(I) tricoordinados.

Las longitudes de enlace Sn-Cl se encuentran entre 2,411(2) y 2,4470(19) Å y los ángulos de enlace Cl-Sn-Cl entre 93,76(3) y 97.28(5)°. Estas longitudes y ángulos de enlace están en el rango encontrado habitualmente cuando el grupo SnCl_3 aparece coordinado y, así, son similares a los que se encuentran en compuestos relacionados que contienen la unidad de Au-(SnCl_3), tales como $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7(\text{SnCl}_3)]_2[\text{SnCl}_6]$ (2.40(1) - 2,46(1) Å y 95.7(4) y 97.1(4)°),^[1] $[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu_2\text{-SnCl}_3)_2]$ (2,366(3) - 2.387(3) Å y 96.20(1) - 96,60(1)°),^[8] y $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Au}(\text{SnCl}_3)]$ (2.450 Å y 94.98°).^[19]

Como era de esperar, las longitudes de enlace Au-P de estas especies, (entre 2,3641(18) y 2,4196(7) Å) que contienen átomos de oro(I) tetracoordinados, son más largas que en otros compuestos relacionados en los que el oro presenta un número de coordinación más bajo, como por ejemplo, [Au(SnCl₃)(PMe₂Ph)₂] (2,310(4) y 2,318(4) Å)^[19] o [Au(MeSi-{Me₂SiN(*p*-tolil)₃Sn})(PPh₃)] (2,323(3) Å).^[18] Por último, merece la pena mencionarse que, aunque el entorno de coordinación del oro es esencialmente tetraédrico en todos los casos, los ángulos de enlace P-Au-Sn (con valores entre 100.329(19) y 105.517(19)°) son ligeramente más pequeños que los ángulos P-Au-P (con valores entre 108.88(4) y 120,55(3)°), probablemente debido al requerimiento estérico de los ligandos fosfina.

2.4 Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Au(SnCl_3)L_3]$ ($L = PMe_3$ (14); $L = PMe_2Ph$ (15); $L = PMePh_2$ (16); $L = PPh_3$ (17); $L = P(p-tol)_3$ (18); $L = P(m-tol)_3$ (19)) y $[Au(SnCl_3)(P(o-tol)_3)_2]$ (20).

Hemos llevado a cabo el estudio de las propiedades ópticas de los derivados **14-20** tanto en estado sólido como en disolución.

Así, los espectros de absorción UV-visible de los siete complejos, en disolución de acetonitrilo y a una concentración en un rango de 10^{-4} M (**14-17**) a 10^{-6} M (**18-20**), presentan un perfil similar. Así, los complejos **14-17** muestran una intensa absorción a 235 nm; y el complejo **14** muestra, además, un hombro de menor intensidad a 252 nm y los compuestos **15-17** dos hombros a 265 y 275 nm. Como se muestra en la figura 2.3, estos espectros de absorción son prácticamente idénticos a los obtenidos para los compuestos tricoordinados de oro(I), $[Au(PR)_3]^+$ ($R = Me_3, Me_2Ph, MePh_2, Ph_3$). Mientras, los derivados **18-20** presentan una intensa absorción a 200 nm que es, probablemente, debida al fragmento $[AuL]^+$ ($L = PR_3$) ya que los compuestos de oro $[AuCl(L)]$ ($L = PR_3$) muestran una fuerte absorción a una energía similar. De la misma manera, exhiben hombros de menor intensidad en torno a 235 y 274 nm (figura 2.4). Además, todos ellos presentan colas que se extienden hacia longitudes de onda más largas.

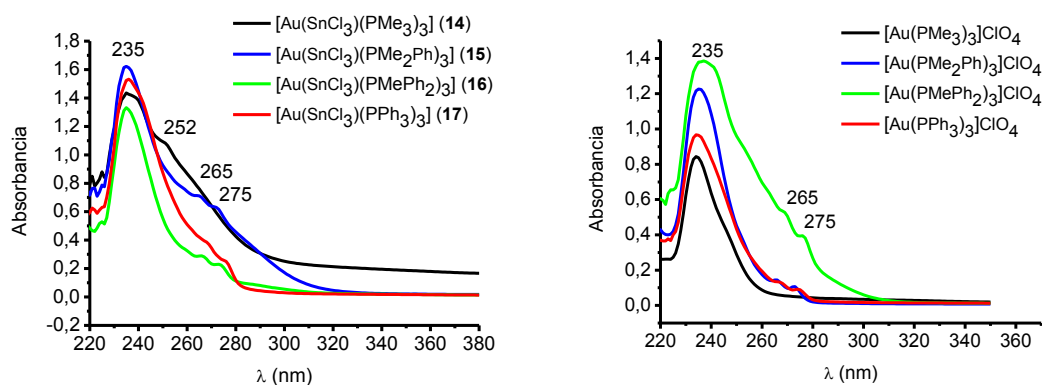


Figura 2.3. Espectros de absorción en disolución de acetonitrilo de los derivados **14-17** (izquierda) y de los compuestos tricoordinados de oro(I), $[Au(PR)_3]^+$ ($R = Me_3, Me_2Ph, MePh_2, Ph_3$) (derecha).

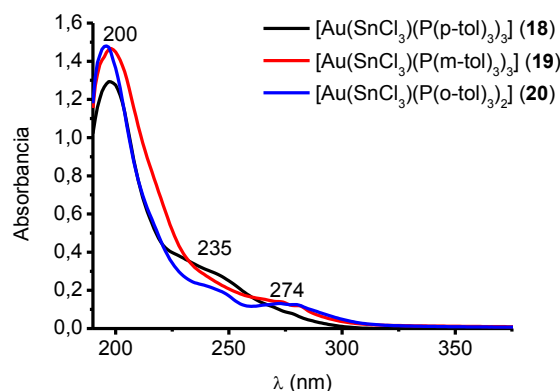


Figura 2.4. Espectros de absorción UV-Vis en disolución de acetonitrilo de los compuestos $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{P}(p\text{-tol})_3$ (**18**); $\text{L} = \text{P}(m\text{-tol})_3$ (**19**)) y $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (**20**).

De acuerdo con los estudios previos de Vogler y colaboradores las bandas de absorción a 265 y 275 nm se asignan a una transferencia de carga intraligando (ILCT) ($\sigma \rightarrow a_\pi$) en la fosfina, que se desplaza a alta energía con respecto a la transición $1 \rightarrow a_\pi$ ($o \rightarrow n \rightarrow \pi^*$), que aparece en torno a 300 nm. Este desplazamiento está motivado por la coordinación del átomo de fósforo al centro de oro, lo que provoca que el par de electrones del átomo de fósforo se estabilice por su coordinación al metal.^[20–23] Mientras, la banda C permitida, por las reglas de selección de spin, del fragmento SnCl_3^- , la cual corresponde a la transición de dipolo $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ del catión Sn^{2+} , debería aparecer en el rango de 215 a 235 nm, si bien, en el caso de los complejos **14-17**, dicha banda está enmascarada por el intenso pico de absorción del grupo $[\text{Au}(\text{PR})_3]^+$ a 235 nm.^[24] Asimismo, la banda A correspondiente a la transición prohibida $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ del catión Sn^{2+} , no aparece de manera evidente y podría estar enmascarada en el ensanchamiento que presentan los espectros a energías más bajas.

Por otro lado, las disoluciones de los complejos **14-20**, en acetonitrilo desoxigenado, a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M y temperatura ambiente, son luminiscentes, mostrando perfiles muy similares, con máximos de emisión a 509 ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) (**14**), 525 ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm) (**15**), 529 ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm) (**16**), 505 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm) (**17**), 506 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) (**18** y **19**) y 474 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) (**20**), respectivamente (figura 2.5). Las bandas de emisión de los complejos **15-19** se asignan a transiciones centradas en el oro, ya que los precursores de oro tricoordinados, $[\text{Au}(\text{PR})_3]^+$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{Ph}$, MePh_2 , Ph_3 , $p\text{-tol}_3$, $m\text{-tol}_3$), presentan bandas de emisión a longitudes de onda similares que nuestros derivados de Au-Sn, en estas mismas condiciones, tal y como muestra la

figura 2.5. En el caso del complejo **14**, el precursor de oro, $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_3]^+$, no es luminiscente en estas condiciones y, en este caso, la emisión a 509 nm se asigna a una transición $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ en el centro de Sn^{2+} ya que el precursor de estaño, SnCl_3^- , exhibe una emisión a 506 nm (figura 2.6). En el caso de los complejos **15-19**, esta banda no se observa porque, probablemente, esté enmascarada por las bandas de emisión, mucho más intensas, de las unidades tricoordinadas $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$ ya comentadas.

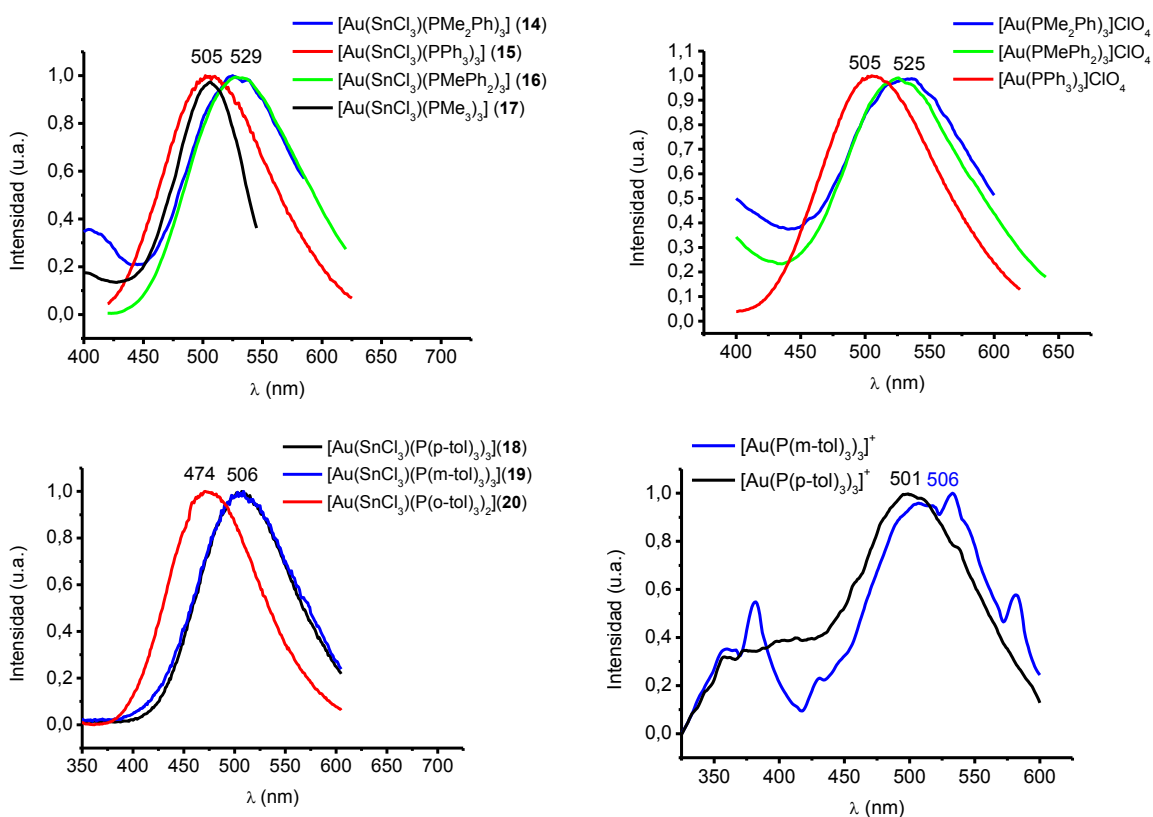


Figura 2.5. Espectros de emisión en disolución de acetonitrilo de los derivados **14-20** (izquierda) y de los compuestos tricoordinados de oro(I), $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$ ($\text{R} = \text{Me}_2\text{Ph}, \text{MePh}_2, \text{Ph}_3, p\text{-tol}_3, m\text{-tol}_3$) (derecha).

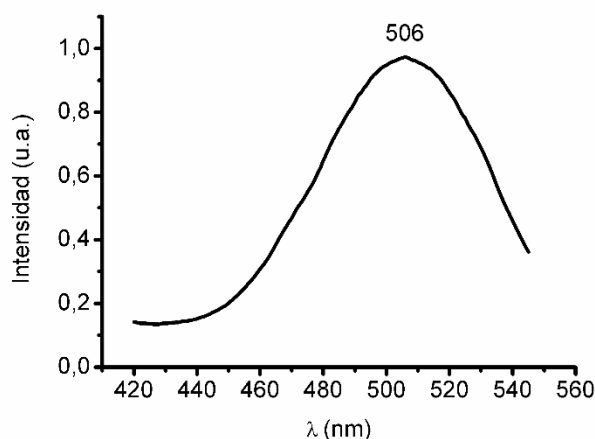


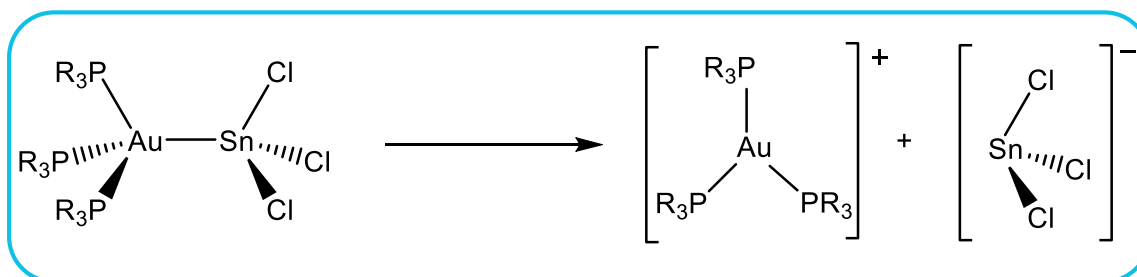
Figura 2.6. Espectro de emisión en disolución de acetonitrilo del precursor $[\text{SnCl}_3]^-$.

Por otra parte, en el caso del complejo **20** aparece un máximo de emisión a 474 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) (figura 2.5), mientras que el catión $[\text{Au}(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]^+$ no muestra ninguna emisión, por lo que dicha banda podría ser debida a una mezcla de transiciones internas del ligando del tipo $\sigma \rightarrow a_\pi$ (ILCT)^[25] con una transición centrada en el metal, situación que se favorece cuando hay un centro de oro(I) tricoordinado.^[26] En este punto merece la pena señalar que, en el caso del complejo $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (**20**) el enlace oro-estaño parece conservarse en disolución, ya que la conductividad molar en acetonitrilo desoxigenado es de $25 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, valor inferior a los típicos de electrolitos univalentes (tabla 2.3).

En el caso de los complejos **14-19** sus propiedades ópticas parecen indicar que en disolución se produce un proceso de disociación en su catión, $[\text{Au}(\text{PR})_3]^+$, y anión, $[\text{SnCl}_3]^-$, correspondientes, emitiendo cada uno de forma independiente (ecuación 2.3). De hecho, las medidas de conductividad realizadas a dichas disoluciones, en una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M, están de acuerdo con los valores correspondientes a electrolitos 1:1 (véase tabla 2.3).

Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)						
14	15	16	17	18	19	20
88	76	56	56	78	67	25

Tabla 2.3. Conductividades molares de los complejos **14-20**, en disolución de acetonitrilo.



Ecuación 2.3. Proceso de disociación que sufren los complejos en disolución.

En cuanto a las propiedades ópticas en estado sólido, como ocurre en el caso de los complejos análogos de oro y germanio, sólo presentan luminiscencia los derivados estabilizados con las fosfinas más voluminosas como $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{PMePh}_2$ (**16**), PPh_3 (**17**), $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (**18**) y $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (**19**)). Así, los cuatro compuestos muestran emisiones en la zona del naranja-rojo centradas a 673 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) (**16**), 633 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) (**17**), 670 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm) (**18**) y 624 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm) (**19**). Cuando las medidas se llevan a cabo a 77 K, las bandas de emisión de los derivados **16**, **17** y **19** se desplazan hacia menores energías apareciendo a 739 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm) (**16**), 698 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) (**17**) y 666 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm), respectivamente (figura 2.7). Este hecho, observado anteriormente en derivados de $\text{Au}(\text{I})$,^[26–28] se explica considerando que al descender la temperatura se produce una compresión de la estructura que trae como consecuencia una disminución de las distancias de enlace de los átomos involucrados en las transiciones electrónicas, reduciéndose igualmente la diferencia energética entre los orbitales frontera. Sin embargo, en el caso del derivado **18**, al descender la temperatura, la banda se desplaza a una zona más energética mostrando un máximo a 512 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm), comportamiento que se ha observado en el complejo análogo de germanio (**5**), y que se atribuía a un rigidocromismo luminiscente (pág. 50).^[29–31]

Dichas emisiones aparecen muy desplazadas hacia el rojo si las comparamos con las bandas de emisión típicas de los complejos de oro(I) tricoordinados en estado sólido, y que suelen emitir en la zona del verde.^[20] En este punto, merece la pena destacar que, a diferencia de los complejos análogos con interacción Au-Ge (compuestos **3** y **4**), que, a baja temperatura, presentan dos emisiones independientes debido a la existencia de dos estados excitados distintos, como se ha comentado en el capítulo 1, en este caso, al disminuir la temperatura solo se observa una emisión, lo que sugeriría que únicamente ocurre una distorsión en el estado excitado.

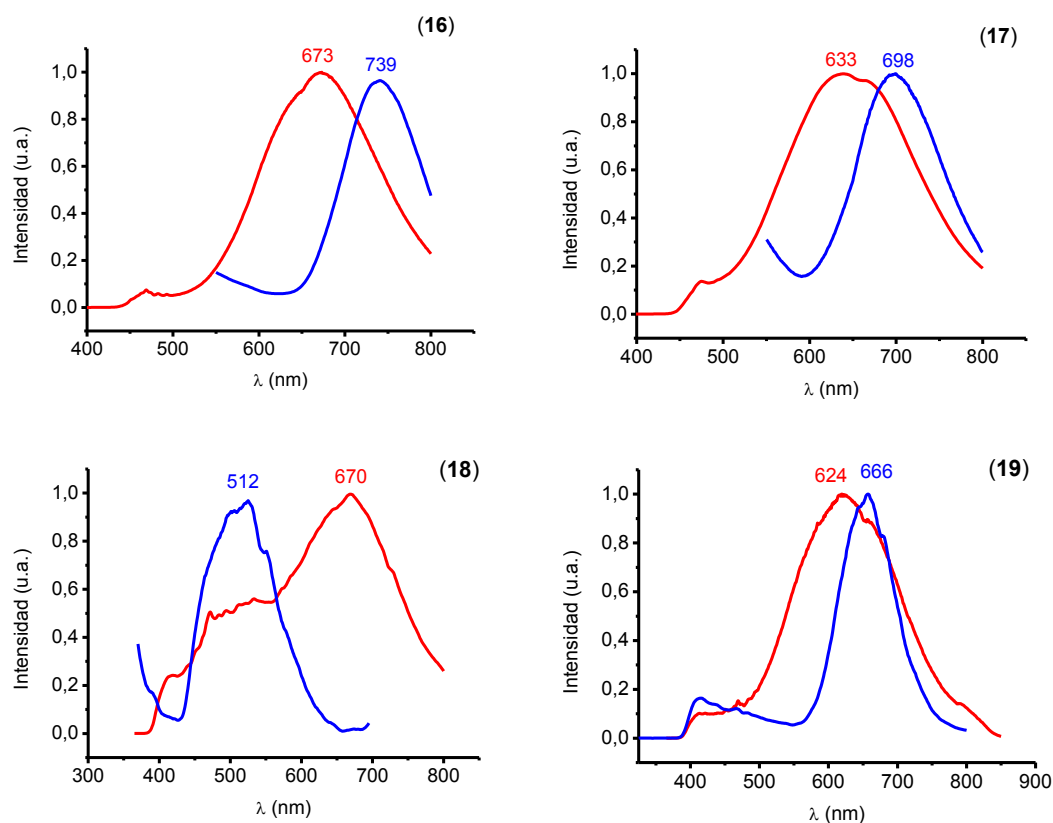


Figura 2.7. Espectros de emisión en estado sólido de los derivados **16** - **19** a temperatura ambiente (rojo) y a 77 K (azul).

Los cuatro complejos exhiben desplazamientos de Stokes largos, lo que indica que dichas emisiones se deben a procesos fosforescentes. Este hecho se confirma con la medida de los tiempos de vida que da valores del orden de microsegundos en todos los casos. El tiempo de vida obtenido es de 13.9 μs ($R^2 = 0.999$) (**16**), 16.7 μs ($R^2 = 0.997$) (**17**), 7.11 μs ($R^2 = 1.1$) (**18**) y 20.3 μs ($R^2 = 1.0$) (**19**), respectivamente.

Teniendo en cuenta la diferente naturaleza de las emisiones observadas en disolución y en estado sólido para estos derivados, proponemos que las emisiones en estado sólido se originan en orbitales moleculares que se forman como producto de la interacción entre ambos centros metálicos.

En este punto, es importante mencionar que un estudio previo de las propiedades fotofísicas del compuesto $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ (**17**) sugiere que al irradiar con luz a 282 nm,^[20] la transición involucrada en el proceso de excitación consistiría en una transferencia de carga desde el estaño al centro de oro(I). Ésta provoca la ruptura del enlace oro-estaño y la descomposición del metal debido a la reducción de oro(I) a oro(0)

Compuesto	UV-Vis (ϵ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹])	Emisión [nm] (λ_{abs})			τ (μs) (77K)	Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
		Acetonitrilo	Sólido			
			RT	77K		
14	235 (7178) 252 (5324)	509 (350)	-	-	-	44
15	235 (1622) 265 (711) 272 (630)	525 (300)	-	-	-	38
16	235 (3330) 266 (722) 273 (576)	529 (300)	673 (350)	739 (350)	13.9	28
17	236 (3831) 269 (964) 276 (625)	505 (300)	633 (350)	698 (310)	16.7	28
18	198 ($5.58 \cdot 10^5$) 242 ($1.23 \cdot 10^5$) 276 ($3.62 \cdot 10^4$)	506 (310)	670 (340)	512 (355)	7.11*	78
19	198 ($8.45 \cdot 10^5$) 272 ($8.13 \cdot 10^4$)	506 (310)	624 (340)	666 (336)	20.3*	67
20	199 ($4.26 \cdot 10^5$) 240 ($6.47 \cdot 10^4$) 275 ($3.89 \cdot 10^4$)	474 (310)	-	477 (315)	0.513	25

Tabla 2.4. Propiedades ópticas y conductividades de los derivados **14 - 20**.

*Tiempo de vida registrado a temperatura ambiente.

Finalmente, los derivados $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{P}(p\text{-tol})_3$ (**18**), $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (**19**)) presentan un comportamiento mecanocrómico, es decir, sufren un cambio en el color de su luminiscencia cuando son sometidos a una ligera presión. De hecho, una presión tan ligera como la manual en un mortero es capaz de producir, en estos derivados, llamativos cambios de color. Éste fenómeno se había descrito previamente en algunos complejos análogos de germanio, como $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{P}(\text{PPh}_3)_3$ (**4**), $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (**5**)) (apartado 1.4; pág. 54). Así, en ambos casos, cuando las especies cristalinas son sometidas a presión en un mortero se aprecia un fuerte cambio de color en la emisión, desde el naranja hasta el amarillo. Tal y como muestra la figura 2.9, el espectro de emisión de la especie cristalina del compuesto **18**, muestra una banda ancha a 670 nm (línea roja) que desaparece, apareciendo otra banda más estrecha centrada a 509 nm (línea gris), al someter a presión la muestra, provocando un desplazamiento de la banda de emisión de 4721.0 cm^{-1} . Asimismo, el espectro de emisión del derivado **19** experimenta un desplazamiento de 4300.2 cm^{-1} , ya que la especie cristalina exhibe una banda de emisión a 624 nm que desaparece por completo tras someterlo a presión, apareciendo una nueva banda centrada a 492 nm.

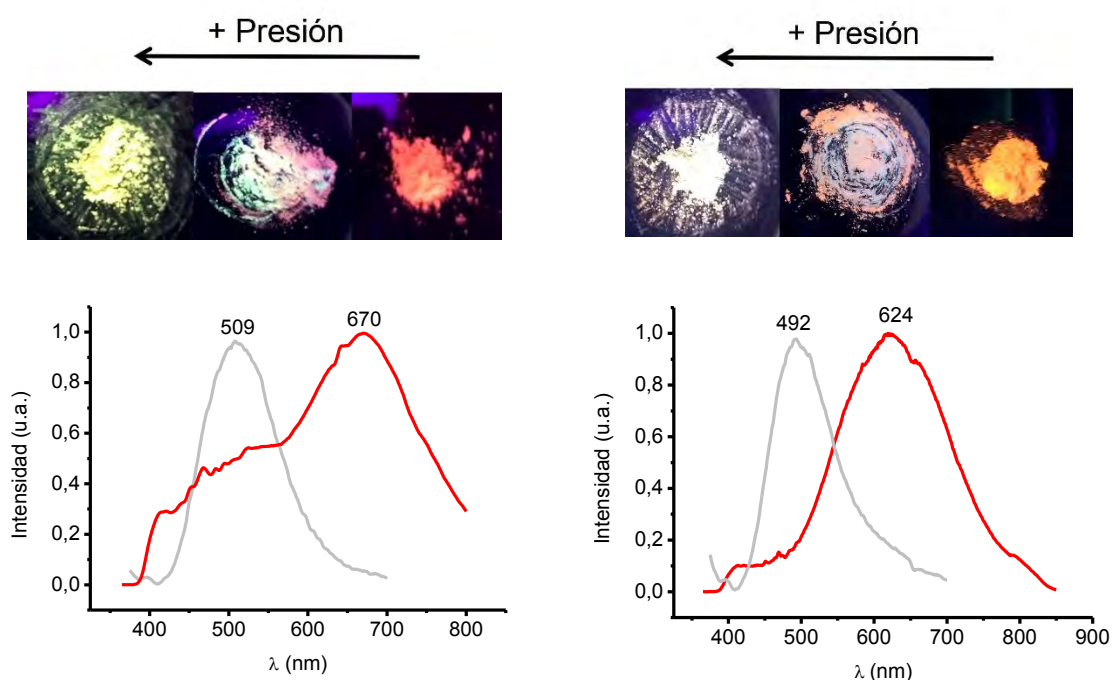


Figura 2.9. Espectros de emisión de los compuestos **18** (izquierda) y **19** (derecha) a temperatura ambiente, antes (rojo) y después (gris) de ser sometidos a presión.

A continuación, con el fin de profundizar en este comportamiento, se ha llevado a cabo un estudio de difracción de rayos X de polvo (figura 2.10). Para ello comparamos

los difractogramas de la muestra cristalina inicial y de los productos tras someterlos a presión manual en un mortero. En ambos compuestos se puede apreciar que no se producen cambios estructurales ya que los patrones de difracción antes y después de la presión son iguales. No obstante, se puede observar un claro ensanchamiento de los picos en el difractograma de los complejos sometidos a presión, lo que nos sugiere que sufren una intensa amorfización.^[32] Con esta información sugerimos que el cambio de la luminiscencia observado es debido a una interconversión parcial entre la fase cristalina y una fase amorfa.

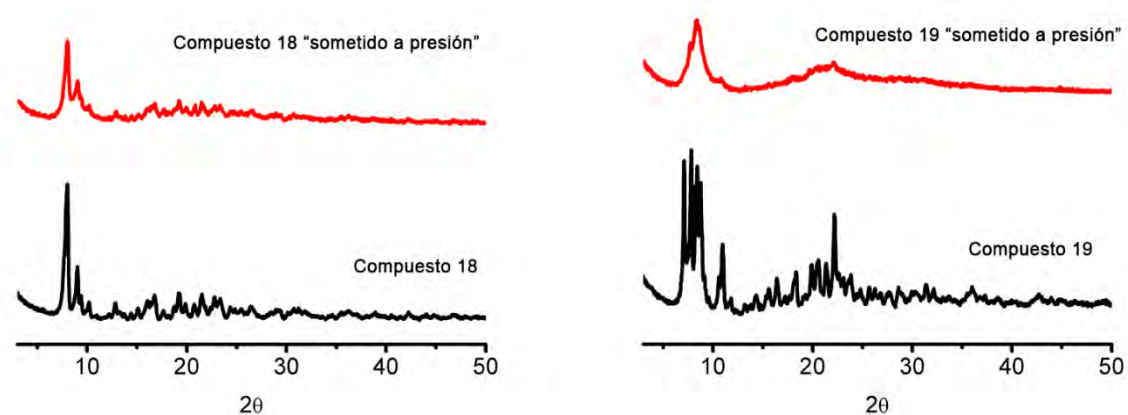


Figura 2.10. Patrones de difracción de rayos X en polvo de los compuestos **18** (izquierda) y **19** (derecha) antes de someterlos a presión (negro) y después (rojo).

2.5 Estudio teórico de los derivados $[Au(SnCl_3)L_3]$.

Como ya hemos comentado en el apartado 1.5 del capítulo 1, los espectros de emisión en estado sólido y a 77 K, de los compuestos con interacción Au(I)-Ge(II), $[Au(GeCl_3)L_3]$ (L = PMePh₂ (**3**) y L = PPh₃ (**4**)), exhibían dos bandas de emisión que procedían de dos distorsiones estructurales distintas en la misma molécula en forma de “T”, en dos direcciones distintas, ambas centradas en el entorno del oro. Así, propusimos que la doble fosforescencia surgía de dos distorsiones dobles Jahn-Teller que ocurren una en cada dirección del espacio. Sin embargo, como hemos visto en el apartado anterior en los complejos que presentan interacción Au(I)-Sn(II), $[Au(SnCl_3)L_3]$ (L = PMePh₂ (**16**) y L = PPh₃ (**17**)), sólo observamos una banda de emisión en estado sólido al disminuir la temperatura, lo cual indica que, probablemente, solo se produzca un tipo de distorsión Jahn-Teller.

Así, con el propósito de conocer el origen de las emisiones que exhiben los complejos con interacción Au(I)-Sn(II), $[Au(SnCl_3)L_3]$, así como obtener una explicación al hecho de que los complejos estabilizados con las fosfinas menos voluminosas, $[Au(SnCl_3)L_3]$ (L = PMe₃ (**14**) y L = PMe₂Ph (**15**)) no muestran luminiscencia en las mismas condiciones, se han realizado una serie de cálculos teóricos. En primer lugar, se ha llevado a cabo una optimización estructural del estado fundamental (S_0) y el primer estado excitado triplete (T_1) de un modelo simplificado, $[Au(SnCl_3)(PH_3)_3]$ (**modelo A**) (figura 2.11), a nivel MP2 (teoría de la perturbación Møller-Plesset de segundo orden; *second order Møller-Plesset perturbation theory*) y SCS-MP2 (teoría de la perturbación Møller-Plesset de segundo orden-componente de spin escalada; *spin-component-scaled second order Møller-Plesset perturbation theory*). De esta forma, podemos obtener información del papel que juegan los centros metálicos Au(I) y Sn(II) en el proceso de excitación, independientemente de la naturaleza de los sustituyentes de los ligandos fosfina.

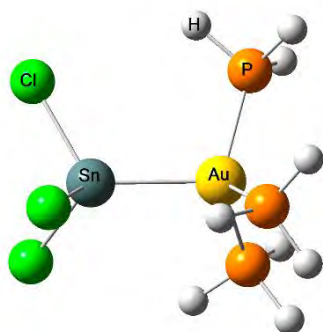


Figura 2.11. Modelo $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_3]$ A, optimizado en el estado fundamental.

En segundo lugar, se ha estudiado la influencia de los grupos metilo y fenilo enlazados a los átomos de fósforo de los ligandos, mediante la optimización de modelos de las moléculas completas, $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMe}_3)_3]$ (**14a**), $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**15a**), $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**16a**) y $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ (**17a**), utilizando el nivel de cálculo ONIOM(MP2/UFF) (ver detalles computacionales) (figura 2.12 y tabla 2.6). Finalmente, se ha calculado la energía de emisión teórica para así, compararla con la obtenida experimentalmente.

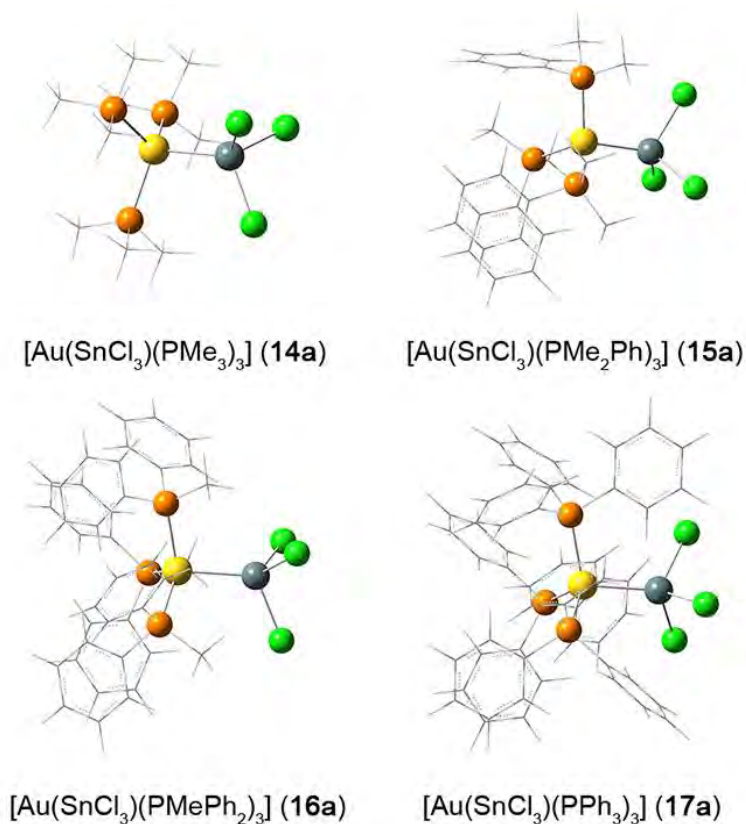


Figura 2.12. Estructuras optimizadas de los modelos **14a-17a**, en el estado fundamental.

Los parámetros estructurales obtenidos tanto en los cálculos ONIOM, como los obtenidos para el **modelo A** a nivel MP2 y SCS-MP2, están de acuerdo con los datos experimentales obtenidos mediante difracción de Rayos X, por lo tanto, podemos concluir que el método de cálculo elegido es adecuado para estos modelos. En la tabla 2.5 se presentan las distancias y ángulos de enlace más importantes obtenidos teóricamente para el modelo simplificado **A**, tanto en el estado fundamental (S_0) como en el primer estado excitado triplete (T_1) a nivel MP2 y SCS-MP2.

	A S_0 ^[a]	A T_1 ^[a]	A S_0 ^[b]	A T_1 ^[b]
Au-Sn	2.62	2.67	2.61	2.64
Au-P	2.39	2.47-2.49	2.37	2.45
Sn-Cl	2.39	2.38	2.37	2.36
P-Au-P	109.5	93.9, 172.2	113.9	94.5, 170.1
P-Au-Sn	109.5	86.7, 147.8	104.5	87.3, 146.8
Cl-Sn-Au	109.5	112.3, 121.8	116.7	113.0, 120.3
P-P-P-Au	35.3	0.2	27.4	2.7
Sn-Cl-Cl-Cl	35.3	43.0	45.2	44.5
P-Au-Sn-Cl	0.0	0.0, 29.2	0.0	0.0, 26.6

Tabla 2.5. Selección de parámetros estructurales para el modelo simplificado **A** (nivel MP2 o SCS-MP2) en el estado fundamental (S_0) y en el estado excitado triplete de menor energía (T_1).

Las distancias están angstrom (Å); ángulos y ángulos diedros en grados (°). ^[a] nivel MP2. ^[b] nivel SCS-MP2.

La optimización de las estructuras moleculares en el estado fundamental conduce a una simetría C_{3v} para el modelo **A**. En estado sólido, las distancias Au-Sn están en el rango de 2.68 a 2.75 Å, mientras que las longitudes de enlace Au-Sn calculadas están entre 2.62 a 2.64 Å. Las distancias de enlace Au-P y Sn-Cl calculadas están de acuerdo, de nuevo, con los datos experimentales. Así, las distancias teóricas Au-P están entre 2.39 y 2.46 Å siendo comparables con las obtenidas experimentalmente (2.37–2.42 Å). De la misma manera, las distancias Sn-Cl calculadas (2.39-2.40 Å) son comparables con los valores obtenidos experimentalmente (2.41-2.45 Å), aunque ligeramente más cortas.

Por su parte, la estructura molecular optimizada, del estado excitado triplete más bajo en energía (T_1), para el sistema modelo $[Au(SnCl_3)(PH_3)_3]$ (**A**) muestra un entorno de coordinación para el oro(I) significativamente diferente a la disposición tetraédrica que exhibe el centro de oro(I) en la estructura optimizada en el estado fundamental, como se

aprecia en la figura 2.13. Así, observamos que en el primer estado excitado triplete (T_1), el fragmento AuP_3^+ adopta una forma de “T” en la misma dirección en que describíamos la distorsión del primer triplete en los compuestos análogos con interacción Au(I)-Ge(II) (ver capítulo 1, apartado 1.5). Mientras, la unidad SnCl_3^- no sufre apenas distorsión respecto a la estructura optimizada en el estado fundamental, igual que ocurría con el fragmento GeCl_3^- .

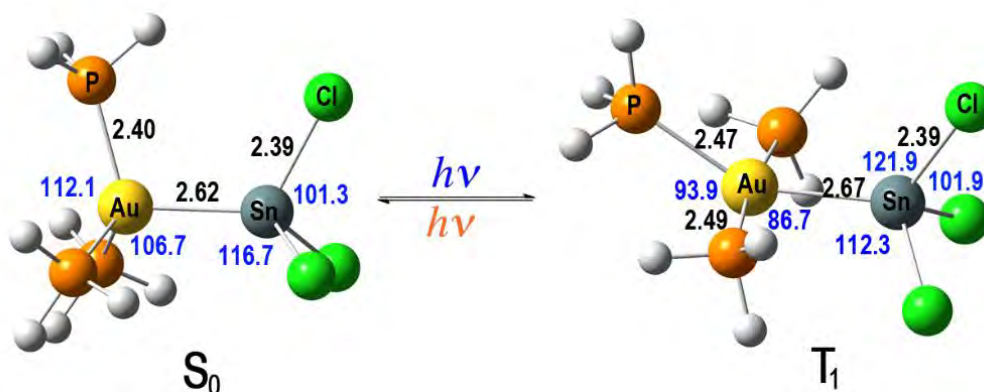


Figura 2.13. Estructura optimizada a nivel MP2 para el sistema modelo $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_3]$ (A) en el estado fundamental S_0 (izquierda) y en el estado excitado de menor energía T_1 (derecha). Se dan algunos ángulos ($^\circ$) (azul) y distancias (\AA) (negro) más importantes.

Esta distorsión en forma de “T” fue descrita por Omary, Cundari y colaboradores para complejos de oro(I) tricoordinados cuya geometría habitual es trigonal plana, si bien no se había observado en complejos de oro(I) tetraédricos, hasta este momento.^[33]

En el estado excitado, T_1 , las distancias de enlace Au(I)-Sn(II) y Au(I)-P son algo más largas, si las comparamos con las del estado fundamental, S_0 , mientras que las distancias Sn-Cl son prácticamente iguales en ambos estados (véase tabla 2.5 y figura 2.13). Los ángulos de enlace Cl-Sn-Au cambian de 116.78° en el estado fundamental a 112.3 y 121.88° en el estado excitado. Sin embargo, se aprecia una mayor diferencia entre los ángulos de enlace P-Au-Sn y P-Au-P . Así, el ángulo P-Au-Sn en el estado fundamental es 109.5° mientras que en el estado excitado son 86.7° y 147.8° . De la misma forma, el ángulo P-Au-P en el S_0 es 109.5 mientras que en el estado excitado T_1 muestran valores de 93.9° y 172.2° .

Estos cambios estructurales implican que la molécula en el estado excitado sufre una fuerte distorsión. Además, los cambios en el entorno de coordinación del oro nos sugieren que el centro de oro juega un papel principal en el proceso fosforescente,

mientras que el centro de estaño parece jugar un papel secundario en este contexto (véase figura 2.13).

De la misma manera, el análisis de la estructura electrónica y el análisis de población de los orbitales frontera del **modelo A**, así como el carácter de los orbitales frontera de los fragmentos por separado, $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$ y $[\text{SnCl}_3]^-$, también sugieren que la fosforescencia para este sistema bimetalico se origina en el centro de oro(I).

Los orbitales frontera del **modelo A** en el estado fundamental, S_0 , y el primer estado excitado triplete, T_1 , se muestran en la figura 2.14, donde observamos que el orbital ocupado de mayor energía, HOMO, en el estado fundamental, para el **modelo A**, está formado por una mezcla de orbitales $5d_z^2$ del Au(I) y un orbital híbrido $5s/5p$ del Sn(II) que pertenecen a una representación irreducible a_1 de la simetría C_{3v} .

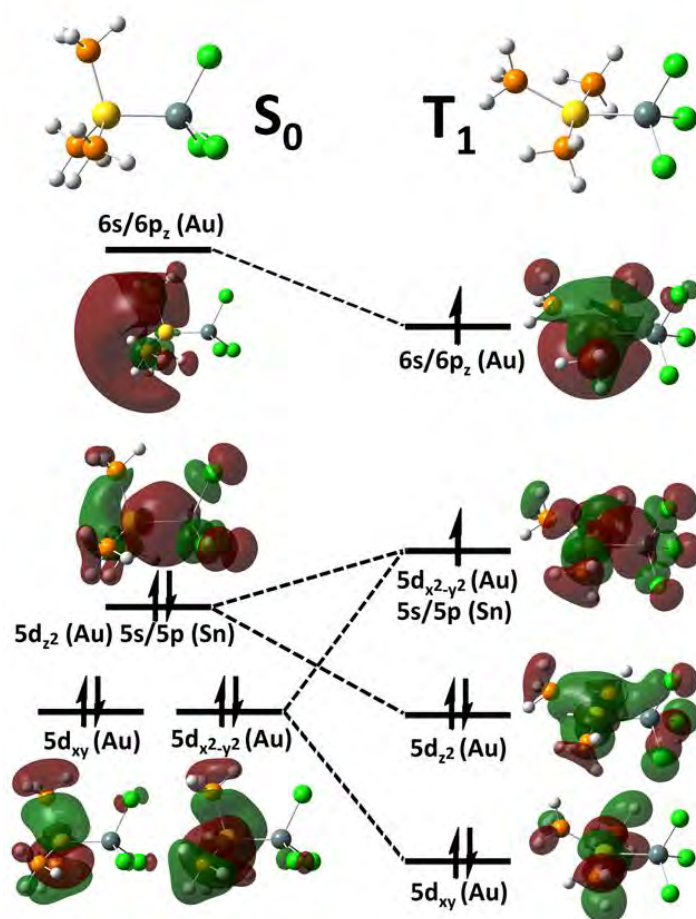


Figura 2.14. Diagrama de los orbitales moleculares frontera en el estado fundamental, S_0 (izquierda), y en el estado excitado triplete más bajo en energía, T_1 (derecha), para el sistema modelo $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_3]$ (**A**).

La contribución del Sn(II) al orbital HOMO muestra que la distorsión Jahn-Teller de segundo orden que se produce en el grupo $[\text{SnCl}_3]^-$ y que conduce a la mezcla de orbitales s/p provocando una simetría C_{3v} , aparece inalterada en el estado fundamental de nuestro complejo, aunque el centro de oro(I) esté presente y unido al estaño. Por otro lado, los orbitales e degenerados se componen principalmente de los orbitales $5d_{xy}$ y $5d_{x^2-y^2}$ del oro y los orbitales $5p_x$ y $5p_y$ del estaño.

Como se puede observar en la figura 2.14, la formación del enlace Au(I)-Sn(II) provoca la desestabilización del orbital ocupado $5d_{z^2}$, ya que se mezcla con el orbital híbrido $5s/5p$ del fragmento de estaño. Por su parte, el orbital HOMO-1 del **modelo A** está formado, principalmente, por los orbitales degenerados e , los cuales formaban parte del orbital HOMO en el fragmento de oro $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$ (figura 1.19, capítulo 1, pág. 61) y cuya energía no se ve tan afectada por la formación del enlace Au-Sn. Así, la principal diferencia entre el diagrama de orbitales del **modelo A** (figura 2.14) y el de los fragmentos por separado (ver figuras 1.19 y 1.20 del capítulo 1, pág. 63 y 64), es el cambio en la energía de los orbitales $5d$ del centro de oro(I), como ocurría en los compuestos análogos de germanio, cuyo comportamiento en el estado fundamental es el mismo. Así, el orbital vacío de menor energía del **modelo A**, LUMO, está formado, de nuevo, por un orbital híbrido $6s/6p$ del centro de Au(I).

La excitación de un electrón desde el estado fundamental al primer estado excitado triplete (T_1) provoca cambios muy significativos en la forma de los orbitales frontera. Así, en el proceso de excitación un electrón es excitado desde el orbital HOMO hasta el orbital $6s/6p$ del oro, SOMO (figura 2.14). Por otro lado, el orbital SOMO-1 del estado T_1 está formado por los orbitales $5d_{x^2-y^2}$ del oro y $5s/5p$ del estaño, ya que el orbital $5d_{z^2}$ se estabiliza con respecto al estado fundamental, mientras que el orbital $5d_{x^2-y^2}$ se desplaza a mayores energías. Esta situación conduce a una disminución en la diferencia de energía entre los orbitales frontera SOMO y SOMO-1 y, además, se produce la ruptura de la degeneración de los orbitales e ($5d_{xy}$ y $5d_{x^2-y^2}$), gracias a la distorsión estructural que sufre la molécula en el estado excitado, es decir, se produce una distorsión Jahn-Teller de primer orden. Por otra parte, la contribución del orbital híbrido $5s/5p$ del estaño al orbital SOMO-1 es muy similar a la del orbital HOMO en el estado fundamental, por lo tanto podemos confirmar que el efecto Jahn-Teller de segundo orden que sufre el fragmento $[\text{SnCl}_3]^-$ en el estado fundamental se mantiene en el estado excitado y, en consecuencia, la simetría C_{3v} del fragmento de estaño se conserva inalterada (figura 2.14). Por lo tanto,

la estructura del estado excitado triplete del **modelo A** se puede describir como una doble distorsión de Jahn-Teller que ocurre en ambos centros metálicos, Au(I) y Sn(II).

Finalmente, la forma de los orbitales frontera en el estado excitado triplete muestra que la fosforescencia observada en los complejos $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)\text{L}_3]$ ($\text{L} = \text{PMePh}_2$ (**16**), PPh_3 (**17**)) procedería de una transición centrada en el metal (oro) $^3(\text{MC})$, ligeramente perturbada por la presencia de la unidad $[\text{SnCl}_3]^-$. En este sentido, podemos decir que este caso constituye el primer ejemplo de complejos de oro(I) tetracoordinados en el que se produce una fosforescencia debida a una transición centrada en el metal.

Como hemos visto en el apartado anterior, los estudios de luminiscencia en estado sólido muestran que los complejos con los ligandos más voluminosos como difenilmetilfosfina (PMePh_2) (**16**) y trifenilfosfina (PPh_3) (**17**) presentan intensas bandas de emisión a bajas energías, mientras que, de forma inesperada, los complejos con los ligandos más pequeños como trimetilfosfina (PMe_3) (**14**) y dimetilfenilfosfina (PMe_2Ph) (**15**) no emiten luz en las mismas condiciones experimentales. Por tanto, con el fin de estudiar porqué las dos moléculas con sustituyentes más voluminosos son luminiscentes, **16** y **17**, y las otras dos no, **14** y **15**, hemos analizado la influencia de los grupos metilo y fenilo de los ligandos fosfina en el proceso de excitación. Para ello hemos optimizado las estructuras moleculares de los modelos **14a-17a**, utilizando como método de cálculo ONIOM(MP2/UFF). Las longitudes y ángulos de enlace, más importantes, de las estructuras moleculares optimizadas en el estado fundamental (S_0) y el primer estado excitado triplete (T_1) de los modelos **14a-17a** se recogen en la tabla 2.6.

	Au-Sn	Au-P	Sn-Cl	P-Au-P	P-Au-Sn	Cl-Sn-Au	P-P-P-Au	Sn-Cl-Cl-Cl	P-Au-Sn-Cl
14	2.72	2.37	2.44	112.8-116.5	101.6	116.7	24.2-25.6	50.1-51.3	1.5
14a S₀	2.62	2.40	2.39	112.7	106.0	117.0	29.9	45.5	0.8
14a T₁	2.65	2.51-2.53	2.37-2.39	97.5-164.8	88.0, 112.4	105.5, 121.1	1.3	44.6	0.1, 18.2
15	2.69	2.37	2.41	115.0	103.1	122.0	24.9	51.3	44.1
15a S₀	2.62	2.39-2.41	2.39-2.40	108.8-117.3	104.3-110.1	114.7-120.0	33.0	45.6	18.5-22.6
15a T₁	2.64	2.52-2.53	2.37-2.39	95.8, 167.9	89.3, 113.7	105.7, 121.0	2.4	44.0	0.4, 19.3, 20.0
16	2.73	2.37-2.40	2.41-2.44	108.9-120.3	100.9-103.4	116.8-125.2	21.5-25.5	48.8-51.0	16.6-29.2
16a S₀	2.63	2.40-2.42	2.40	108.0-116.9	104.4-105.0	116.2-118.6	28.9	45.6	46.0-53.7
16a T₁	2.65	2.47-2.55	2.36-2.38	103.3-150.4	87.3, 107.8	109.0, 120.2	3.9	42.7	45.0, 56.6, 69.2
17	2.75	2.40-2.42	2.42	112.1-130.2	100.3-105.5	117.8-126.2	22.7-25.7	50.8-51.7	67.0, 76.7
17a S₀	2.64	2.44-2.46	2.40	110.5-113.7	107.0-112.3	116.7-118.0	30.8	45.8	31.3-33.0
17a T₁	2.64	2.51-2.59	2.36-2.38	105.0, 147.0	85.0, 107.0	112.8, 116.4	4.0	43.3	24.2, 35.4, 47.1

Tabla 2.6. Selección de parámetros estructurales para los derivados **14-17** y para los modelos **14a-17a** (a nivel ONIOM (MP2/UUF)) en el estado fundamental (S₀) y en el estado excitado triplete de menor energía (T₁). Las distancias están en angstrom (Å); ángulos y ángulos diedros en grados (°).

La distorsión observada en los sistemas modelos tras la excitación al estado excitado triplete es muy similar a la encontrada en el **modelo A**. No obstante, si analizamos de manera más detallada, algunos de los parámetros estructurales, se puede observar que los modelos $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMe}_3)_3]$ (**14a**) y $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**15a**) en el estado excitado T_1 sufren una distorsión mayor en el entorno de coordinación del oro, con respecto a las estructuras en el estado fundamental, que los modelos $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMePh}_2)_3]$ (**16a**) y $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_3]$ (**17a**). Así, observamos que el ángulo P-Au-P, en el estado excitado, para los modelos **14a** y **15a** es de 164.8° y 167.9° , respectivamente, dando lugar a una estructura AuP_3 prácticamente en forma de “T”, mientras que para los modelos **16a** y **17a** los ángulos P-Au-P son 150.4° y 147.08° , respectivamente. Por lo tanto, tras la excitación, el entorno de coordinación del oro(I) en los modelos **14a** y **15a** sufre una mayor distorsión, lo que provocaría que la diferencia de energía entre los orbitales SOMO y SOMO-1 disminuya, y que el electrón pueda relajarse de manera no radiativa, provocando que los complejos **14** y **15** no emitan en las mismas condiciones (figura 2.15). Por el contrario, en el caso de los complejos **16** y **17**, éstos sufren una distorsión menor en el ángulo P-Au-P, probablemente debido a efectos estéricos provocados por los sustituyentes más voluminosos fenilo, lo cual conlleva un aumento en la diferencia de energía y que el estado excitado se relaje emitiendo un fotón de luz.

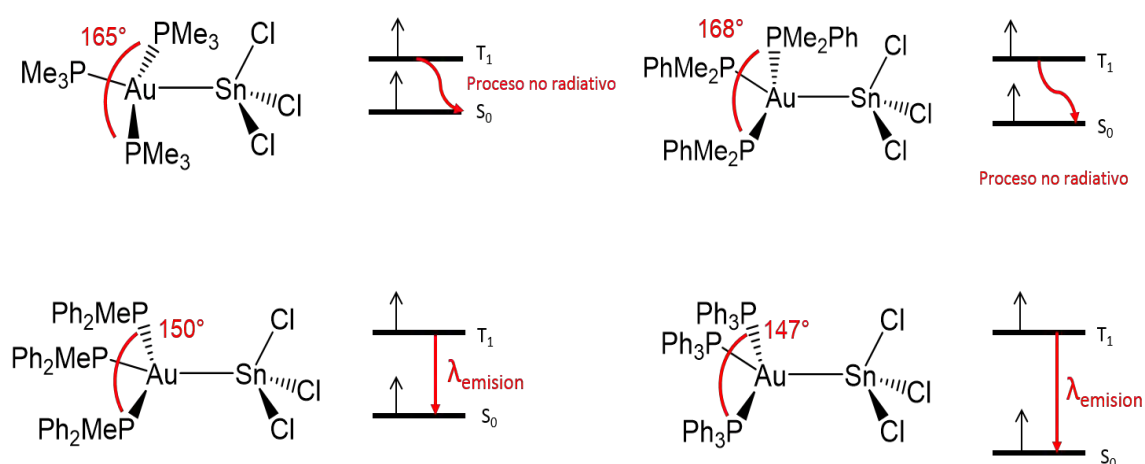


Figura 2.15. Representación que correlaciona la distorsión del ángulo P-Au-P con la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental.

Finalmente, con objeto de validar los cálculos ONIOM(MP2/UFF) realizados sobre los modelos en el estado excitado, se ha llevado a cabo el cálculo de las energías de emisión teóricas utilizando el método de cálculo TD-DFT (ver detalles computacionales). La longitud de onda de emisión obtenida para los modelos **16a** y **17a**, es de 592 y 628 nm, respectivamente, mientras que las energías de emisión experimentales son 673 y 633 nm, respectivamente. Por el contrario, las longitudes de onda de emisión calculadas para los sistemas modelo **14a** (769 nm), **15a** (778 nm) y **A** (1628 nm) son significativamente mayores, lo cual nos sugiere que los sistemas modelos **14a** y **15a**, con una diferencia entre estados excitado y fundamental tan pequeña, representan correctamente el comportamiento no emisivo de los derivados **14** y **15**. (tabla 2.7).

Compuestos	$\lambda_{em}(exp)$ (nm)	Ángulo P-Au-P (°)
14	-	164.8
15	-	167.9
16	673	150.4
17	633	147.0

Tabla 2.7. Tabla comparativa de las longitudes de onda de emisión experimentales y correlación de las mismas con la distorsión del ángulo P-Au-P en T₁.

Con objeto de completar este estudio se ha llevado a cabo la optimización de los modelos [Au(SnCl₃)(P(*p*-tol)₃)₃] (**18a**) y [Au(SnCl₃)(P(*m*-tol)₃)₃] (**19a**) tanto en el estado fundamental (S₀) como en el primer estado excitado (T₁) a nivel ONIOM(MP2/UFF). En la tabla 2.8 se presentan los parámetros estructurales más importantes para estos modelos. En este punto merece la pena mencionar que el nivel de cálculo (UFF) utilizado en la parte de mecánica molecular, es relativamente sencillo y, probablemente, sólo considere de forma aproximada la diferencia electrónica entre las fosfinas sustituidas con grupos toliolo y las sustituidas con grupos metilo y fenilo. Por ello consideramos que las variaciones sistemáticas de ambos conjuntos de compuestos no pueden ser comparadas entre sí desde el punto de vista de sus propiedades fotofísicas, aunque las distorsiones estructurales si se puedan correlacionar.

	18a S ₀	18a T ₁	19a S ₀	19a T ₁
Au-Sn	2.65	2.66	2.64	2.66
Au-P	2.48	2.46-2.65	2.45-2.46	2.52-2.56
Sn-Cl	2.36	3.34	2.40-2.41	2.36-2.37
P-Au-P	103.5-112.2	109.3-126.1	105.7-115.1	119.2-119.7
P-Au-Sn	109.8	91.9-99.3	105.3-108.5	92.6-94.7
Cl-Sn-Au	115.4-118.7	113.7-114.8	115.8-120.8	113.1-116.2
P-P-P-Au	33.05	14.6	28.9	7.05
Sn-Cl-Cl-Cl	44.9	42.1	46.9	42.7
P-Au-Sn-Cl	37.7, 40.4, 45.1	16.0, 17.5, 24.6	30.6, 35.2, 40.0	14.0, 14.8, 14.9

Tabla 2.8. Selección de parámetros estructurales para los modelos **18a** y **19a** (a nivel ONIOM (MP2/UUF)) en el estado fundamental (S₀) y en el estado excitado triplete de menor energía (T₁). Las distancias están en angstrom (Å); ángulos y ángulos diedros en grados (°).

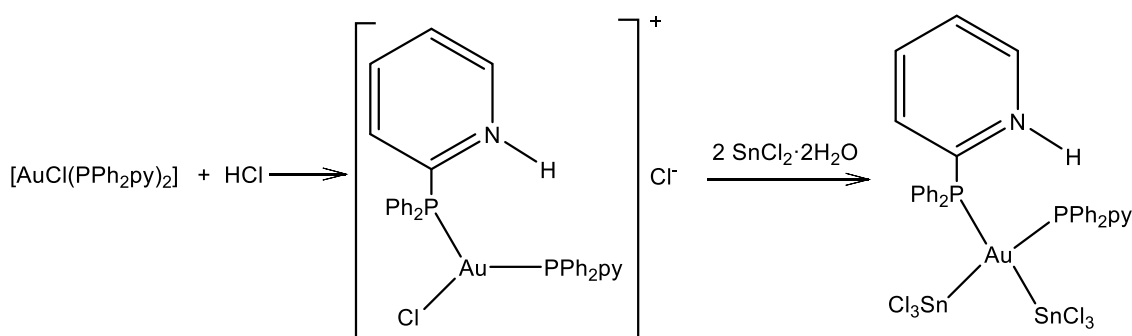
Así, como se puede apreciar en la tabla 2.9, la distorsión que sufre el ángulo P-Au-P en el estado excitado, en el caso de los modelos **18a** y **19a** es considerablemente menor que la observada en el resto de complejos, disminuyendo cuanto más impedida estéricamente es la fosfina. Esta tendencia está de acuerdo con el desplazamiento de la energía de emisión observada experimentalmente hacia mayores energías cuanto menor es la distorsión del ángulo P-Au-P al pasar de P(*p*-tol)₃ a P(*m*-tol)₃.

Compuestos	$\lambda_{em}(exp)$ (nm)	Ángulo P-Au-P (°)
18	670	126.1
19	624	119.7

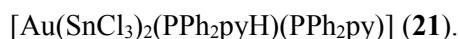
Tabla 2.9. Tabla comparativa de las longitudes de onda de emisión experimentales y correlación de las mismas con la distorsión del ángulo P-Au-P en T₁.

2.6 Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas del derivado $[Au(SnCl_3)_2(PPh_2pyH)(PPh_2py)]$ (**21**).

Continuando con el esquema seguido en el capítulo 1 para los compuestos que presentan interacciones Au-Ge, y con objeto de comprobar si el cambio de germanio por estaño influye en sus propiedades, nos propusimos la síntesis de un compuesto con estequiometría $[Au(SnCl_3)_2(PPh_2pyH)(PPh_2py)]$ (**21**), análogo al derivado **8**. Para ello, en primer lugar, sobre una disolución de $[AuCl(PPh_2py)_2]$ en acetona, a temperatura ambiente y condiciones de atmósfera inerte se añade HCl 0.56 M en proporción molar 1:1, lo cual provoca la protonación de uno de los ligandos difenilpiridilfosfina. A continuación, se añaden dos equivalentes de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, de los cuales, uno de ellos incorpora el anión Cl^- formándose el fragmento $[SnCl_3]^-$ que se coordina al centro de oro(I), mientras que el otro se inserta al enlace Au-Cl (ecuación 2.5). El producto se aísla como un sólido amarillo por precipitación con éter dietílico. Este compuesto es estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Es soluble en disolventes orgánicos como diclorometano, acetona y acetonitrilo, y es insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.



Ecuación 2.5. Mecanismo de reacción propuesto en la síntesis del derivado



El espectro de IR de este compuesto muestra, entre otras, las absorciones típicas a los modos de vibración de tensión $\nu(Sn-Cl)$ a 254 (d) cm^{-1} ^[15] y a los modos de tensión $\nu(C-P)$ y $\nu(Au-P)$ a 337 (f) y a 508 (f) cm^{-1} , respectivamente. ^[16] Por otro lado, la presencia del fragmento aniónico $SnCl_3^-$ se confirma en su espectro de masas MALDI-TOF(-) ya que muestra el pico correspondiente a dicho anión a $m/z = 224.7$ (100%). Mientras, el espectro de masas MALDI-TOF(+) exhibe el pico atribuido al catión $[Au(PPh_2py)_2]^+$ a $m/z = 732$ (100%).

Por otra parte, el espectro de RMN de ^1H en acetona- D_6 muestra las señales correspondientes a las resonancias de los protones de los grupos aromáticos fenilo y piridina entre 9.82 y 7.55 ppm (ver parte experimental). Finalmente, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en acetona- D_6 , a temperatura ambiente, muestra un singlete a 32.76 ppm, junto con los satélites debidos al acoplamiento con los núcleos activos del estaño (^{119}Sn y ^{117}Sn), que presentan una constante de acoplamiento de $^2J_{\text{Sn-P}} = 92.7$ Hz. No obstante, tal y como muestra la figura 2.16, cuando registramos el espectro a 210 K, aparecen dos singletes, correspondientes a dos tipos de átomos de fósforo inequivalentes a 33.21 y 32.02 ppm, estando el más desapantallado acompañado de los satélites correspondientes al átomo de $^{117/119}\text{Sn}$, cuya constante de acoplamiento es de $^2J_{\text{Sn-P}} = 92.8$ Hz. Estos hechos están de acuerdo con la existencia de dos grupos fosfina diferentes; además la presencia de los satélites del átomo de estaño en una de las señales nos indica que uno de los enlaces Au-P se rompe en disolución, mientras la otra fosfina permanece coordinada al átomo de oro(I). Como se recordará, este comportamiento es similar al observado en el capítulo 1 para el compuesto análogo de germanio (**8**) (pág. 70).

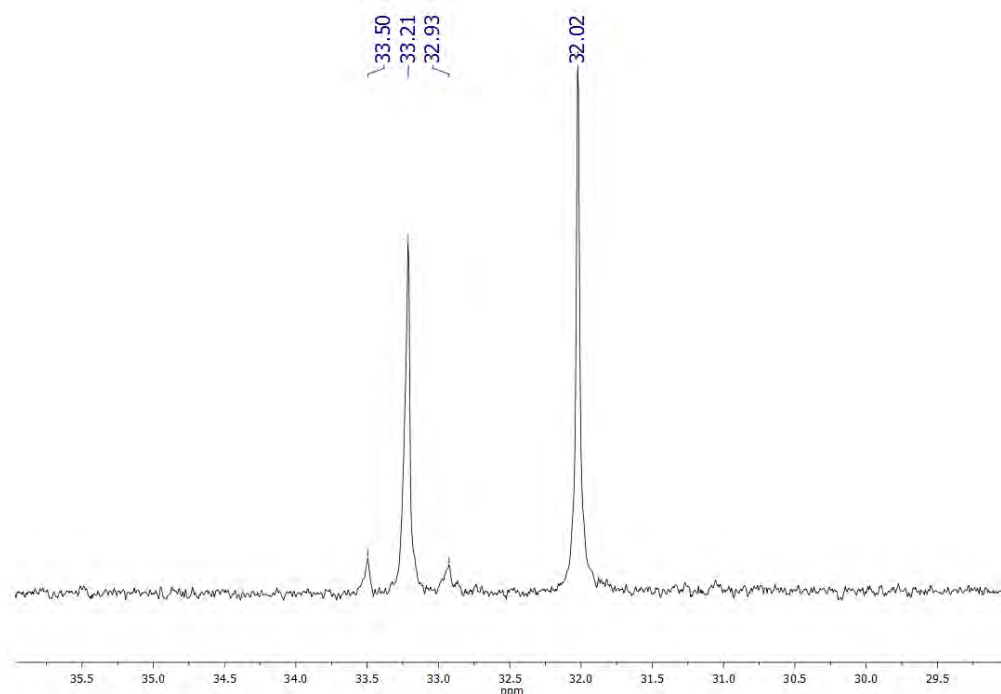
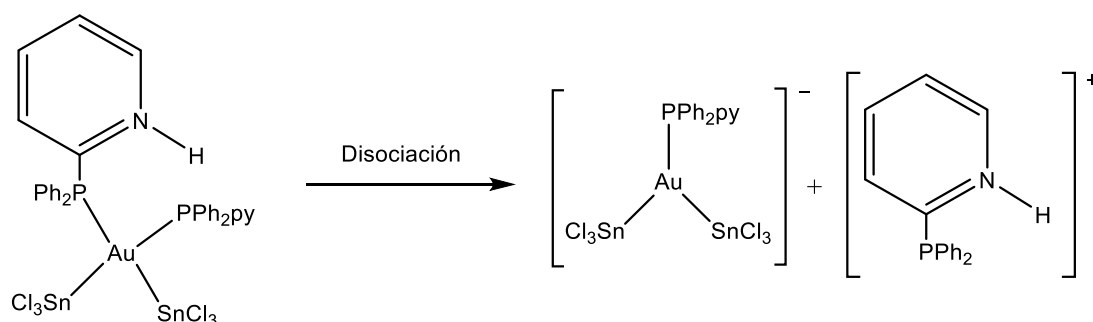


Figura 2.16. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**) en acetona- D_6 a 210 K.

Asimismo, sus características iónicas se confirman con la medida de su conductividad molar, en disolución de acetonitrilo desoxigenado y a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M, obteniéndose un valor de $56 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, el cual está de acuerdo con conductividades típicas de electrolitos 1:1.

Así, de estos hechos parece desprenderse que, en disolución, el derivado **21** se disocia en el anión y catión esquematizados en la ecuación 2.6, siendo el enlace Au-P de la fosfina protonada el que se rompe en presencia de disolvente.



Ecuación 2.6. Disociación del complejo **21** en disolución de acetonitrilo.

No obstante, en esta ocasión todos los intentos por obtener monocristales adecuados para la obtención de su estructura cristalina han sido infructuosos, si bien los datos analíticos y espectroscópicos descritos nos sugieren que la estructura molecular del derivado $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**) podría ser muy similar a la encontrada en el complejo análogo de germanio, **8**, detallada en el capítulo 1 (pág. 72).

2.6.1 Estudio de las propiedades ópticas del derivado $[Au(SnCl_3)_2(PPh_2pyH)(PPh_2py)]$ (**21**).

En primer lugar, se ha llevado a cabo la medida del espectro de absorción UV-Visible en disolución de acetonitrilo con una concentración de $5.7 \cdot 10^{-6}$ M. Éste muestra una banda intensa en torno a 195 nm ($\epsilon = 2.72 \cdot 10^5 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$) con dos hombros a 235 y 275 nm y una cola que se extiende hasta los 300 nm. Esta banda a 195 nm se puede asignar al fragmento $[AuL]^+$, ya que el precursor $[AuCl(PPh_2py)_2]$ presenta también una fuerte absorción en torno a 198 nm (ver figura 2.17). Por su parte, el hombro a 235 nm ($\epsilon = 7.84 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) puede corresponderse, posiblemente, con la banda C permitida por las reglas de selección de spin del fragmento $[SnCl_3]^-$, y que pertenece a una transición de dipolo $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ del catión Sn^{2+} .^[24] Por último, el hombro situado a 275 nm ($\epsilon = 2.97 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) se asocia a una transferencia de carga intraligando (ILCT) $\sigma \rightarrow a_\pi$ (ó $n \rightarrow \pi^*$), correspondiente a la fosfina PPh_2py o a la fosfina PPh_2pyH^+ .^[21-23]

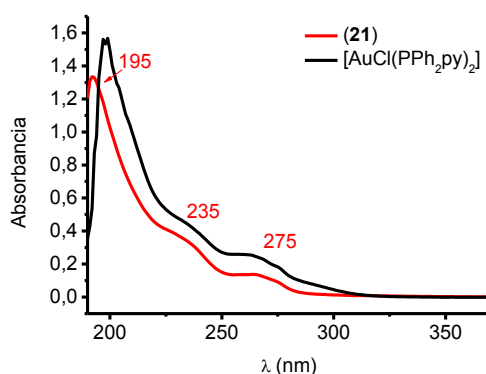


Figura 2.17. Espectros de absorción del derivado $[Au(SnCl_3)_2(PPh_2pyH)(PPh_2py)]$ (**21**) y su precursor $[AuCl(PPh_2py)_2]$.

Por otra parte, llevamos a cabo la medida del espectro de absorción UV-Vis en estado sólido, tal y como muestra la figura 2.18. Este espectro presenta una banda ancha con máximos a 266 y 313 nm. El primer máximo coincide con el hombro que aparece en disolución en torno a 270 nm y que se asigna de nuevo a una transferencia de carga intraligando (ILCT), $n \rightarrow \pi^*$, en la fosfina PPh_2py o en PPh_2pyH^+ . No obstante, el máximo de menor energía (313 nm) puede estar relacionado con una transferencia de carga entre el fragmento $[Au(SnCl_3)_2]$ y el ligando PPh_2py , tal y como ocurría en el compuesto análogo de germanio (**8**) y que ya discutimos en el capítulo anterior (pág. 76).

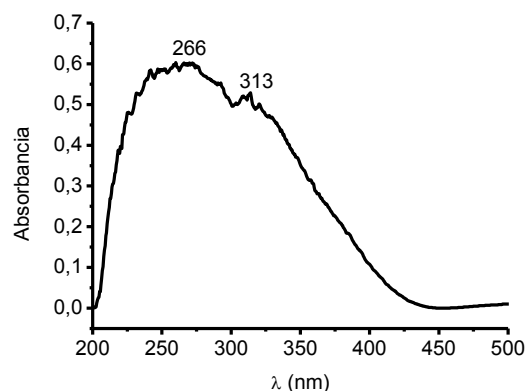


Figura 2.18. Espectro de absorción UV-Vis del compuesto $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**) en estado sólido.

De manera habitual a lo encontrado en este tipo de sistemas, el derivado $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**) muestra luminiscencia tanto en estado sólido como en disolución. Así, en las medidas realizadas a temperatura ambiente en disolución de acetonitrilo desoxigenado y con una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M, se observa una banda de emisión a 376 nm (λ_{exc} 310 nm), mientras que el precursor de oro, $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$, muestra un máximo de emisión a 367 nm (λ_{exc} 330 nm) (figura 2.19). Esta emisión se relaciona con una transición electrónica intraligando en los anillos aromáticos de la fosfina. No obstante, el ligero desplazamiento que sufre la banda de emisión de nuestro complejo con respecto a la obtenida en el precursor de oro, nos lleva a pensar que la emisión del derivado **21** podría ser debida a transiciones internas del ligando del tipo $\sigma \rightarrow a_\pi$ (ILCT), mezclada probablemente con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenílicos del ligando libre.

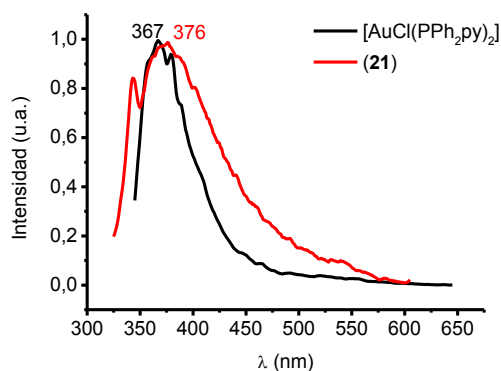


Figura 2.19. Espectros de emisión del derivado $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**) y su precursor $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ en disolución de acetonitrilo a $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Finalmente, en estado sólido, el complejo $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**), sólo presenta luminiscencia al descender la temperatura hasta 77 K. Así, tal y como se aprecia en la figura 2.20, el espectro de emisión exhibe una banda centrada a 587 nm (λ_{exc} 380 nm). Asimismo, el tiempo de vida se ajusta a un decaimiento biexponencial con valores de $\tau_1 = 3.78 \mu\text{s}$ (30.35%) y $\tau_2 = 2.45 \mu\text{s}$ (69.65%) ($R^2 = 1.1$), lo que indicaría una transición fosforescente. Basándonos en los resultados obtenidos para el compuesto análogo de germanio (**8**), estudiado en el capítulo 1, asignamos esta emisión a una transición electrónica triplete mezcla de una transferencia de carga ligando ligando $^3(\text{LLCT})$ y de una transferencia de carga desde el ligando fosfina protonado $[\text{PPh}_2\text{pyH}]^+$ hasta el fragmento $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2]^-$ ($^3(\text{LMCT})$).

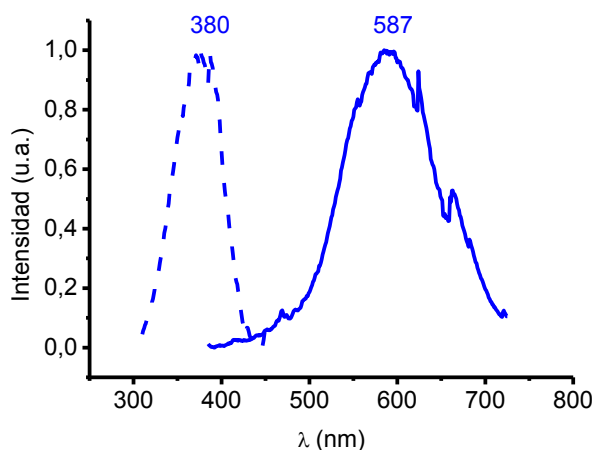
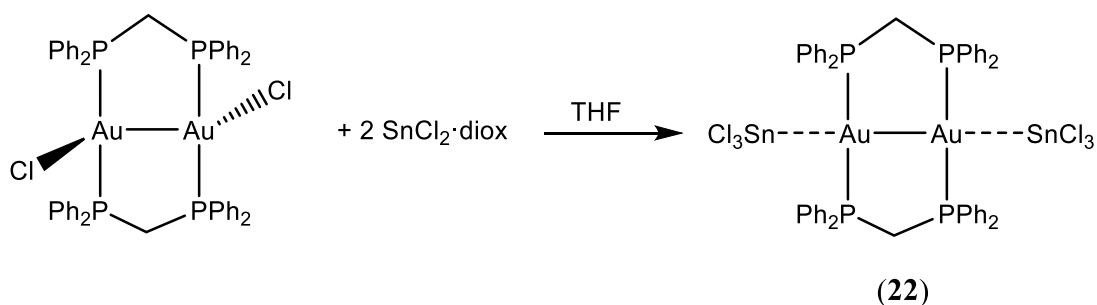


Figura 2.20. Espectros de excitación y emisión del derivado $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**) en estado sólido a 77 K.

2.7 Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de los derivados estabilizados con difosfinas.

A continuación, siguiendo con la estrategia sintética utilizada en el capítulo 1 para los compuestos de oro y germanio, hemos ensayado la síntesis de derivados que presenten interacciones Au-Sn y que contuviesen difosfinas como ligandos estabilizantes, eligiendo difosfinas con distinta rigidez estructural como bis(difenilfosfino)metano (dppm) o bis(difenilfosfino)benceno (dppb).

Así, en primer lugar, llevamos a cabo la síntesis del complejo $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (**22**) mediante una reacción de inserción utilizando como precursores el compuesto dinuclear de oro, $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$, y SnCl_2 en relación molar 1:2, empleando tetrahidrofurano como disolvente y a temperatura ambiente (ecuación 2.7). Tras 2 horas de agitación, se evapora hasta mínimo volumen y se adiciona éter dietílico obteniéndose un sólido blanco, estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente, cuyos datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (**22**) (ver parte experimental).



Ecuación 2.7. Síntesis del derivado **22**.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en cloroformo deuterado muestra un singlete a 33.20 ppm que pone de manifiesto la equivalencia de los cuatro átomos de fósforo que contiene la molécula, además de su coordinación a los centros de oro(I). Asimismo, el espectro de RMN de ^1H en cloroformo deuterado presenta un triplete a 4.52 ppm debido al acoplamiento de los protones metilénicos de los ligandos dppm a los átomos de fósforo equivalentes, mientras que las señales correspondientes a los protones de los grupos fenilo aparecen entre 7.44 y 7.78 ppm.

Además, se han registrado los espectros de masas MALDI-TOF para este complejo, usando DCTB como matriz. Así, la presencia del grupo SnCl_3 se hace evidente en el espectro de masas MALDI-TOF(-) mostrando un pico a $m/z = 224.7$ (100%), mientras que el espectro MALDI-TOF(+) presenta los picos correspondientes al fragmento $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ a $m/z = 581$ (80%) y al fragmento $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2\text{Cl}]^-$ a $m/z = 1197$ (100%).

Por último, su espectro de infrarrojo muestra, entre otras, las absorciones debidas a la presencia del grupo SnCl_3 a 246 (f) y 291 (m) cm^{-1} ,^[15] así como las correspondientes al ligando bidentado coordinado al centro de oro, cuyos modos de vibración de tensión $\nu(\text{C-P})$ y $\nu(\text{Au-P})$ aparecen a 480 (f) y 517 cm^{-1} (f), respectivamente.^[16]

De nuevo, todos los intentos por obtener monocristales adecuados para la obtención de su estructura cristalina han sido infructuosos, por lo que con los datos analíticos y espectroscópicos recopilados no podemos confirmar inequívocamente la presencia de interacciones Au-Sn en el derivado $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (**22**).

2.7.1 Estudio de las propiedades ópticas.

Se ha realizado un estudio de las propiedades fotofísicas del complejo $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (**22**), tanto en disolución como en estado sólido. Así, en primer lugar, se han registrado los espectro de absorción UV-Visible en acetonitrilo y a una concentración de $2.5 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto **22** y del ligando libre, dppm, con objeto de facilitar la asignación de las bandas. Como se aprecia en la figura 2.21, ambas especies muestran perfiles similares, si bien el espectro del derivado **22** presenta un hombro en torno a 224 nm ($\epsilon = 2.6 \cdot 10^4$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondiente a la banda C permitida, del fragmento $[\text{SnCl}_3]^-$,^[24] y una ligera absorción en una zona menos energética (327 nm) que se podría atribuir a la presencia de interacciones intramoleculares $\text{Au} \cdots \text{Au}$.^[34-36]

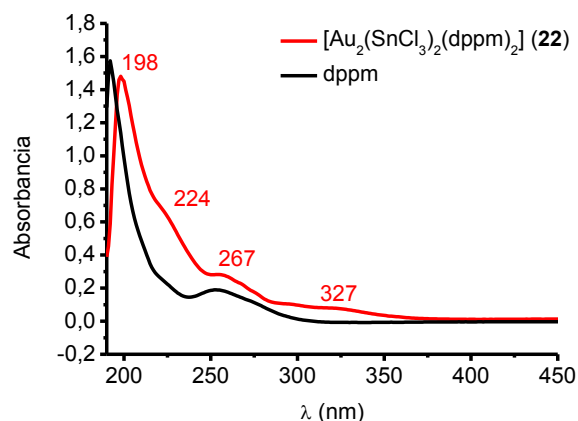


Figura 2.21. Espectros de absorción UV-Vis del compuesto $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (**22**) (rojo) y de la difosfina libre (negro) en acetonitrilo.

Este compuesto, también presenta luminiscencia en disolución de acetonitrilo y a temperatura ambiente (figura 2.22). Su espectro de emisión exhibe una banda a 567 nm (λ_{exc} 270 nm), que coincide con la obtenida para el complejo de germanio análogo, **10**, en idénticas condiciones, y que se puede atribuir a un complejo en el estado excitado $^3[d_{\sigma^*}-p_{\sigma}]$ que se forma como consecuencia de la interacción entre los centros de oro(I) del dicatión $[\text{Au}_2\text{dppm}_2]^{2+}$ y las moléculas de disolvente o los contraiones (*exciplex*), como se ha hecho referencia previamente.^[35]

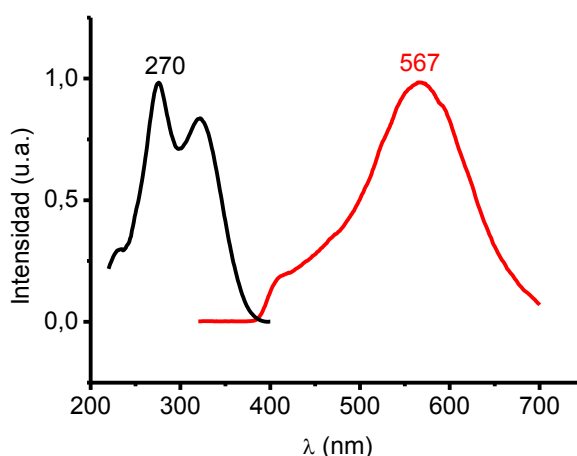


Figura 2.22. Espectros de excitación y emisión del complejo **22** a temperatura ambiente en disolución de acetonitrilo.

Por otra parte, el complejo $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{dppm})_2]$ (**22**) presenta luminiscencia en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K (figura 2.23). Así, cuando

registramos el espectro de emisión a temperatura ambiente aparece una única banda centrada a 493 nm (λ_{exc} 360 nm); no obstante, al descender la temperatura hasta 77 K, obtenemos dos bandas independientes entre sí, por lo tanto se originan en dos estados excitados distintos, y cuyos máximos de excitación, localizados a 332 y 364 nm, conducen a máximos de emisión centrados a 464 y 560 nm, respectivamente. Curiosamente, al contrario que el complejo análogo de germanio, **10**, ahora es la banda más energética la que aparece tanto a temperatura ambiente como a 77 K (tabla 2.10), y cuyo origen se relacionaba con transferencias internas en las fosfinas, o bien, con transiciones entre orbitales resultado de la coordinación de los fragmentos MCl_3 a los centros de oro(I) (MM'CT). Mientras, la banda de baja energía coincide con la banda obtenida en disolución de acetonitrilo y que se asociaba a un estado excitado $^3[d_{\sigma^*}-p_{\sigma}]$ que se forma como consecuencia de la interacción existente entre los centros de oro(I) en el fragmento $[Au_2dppm_2]^3(MC)$.

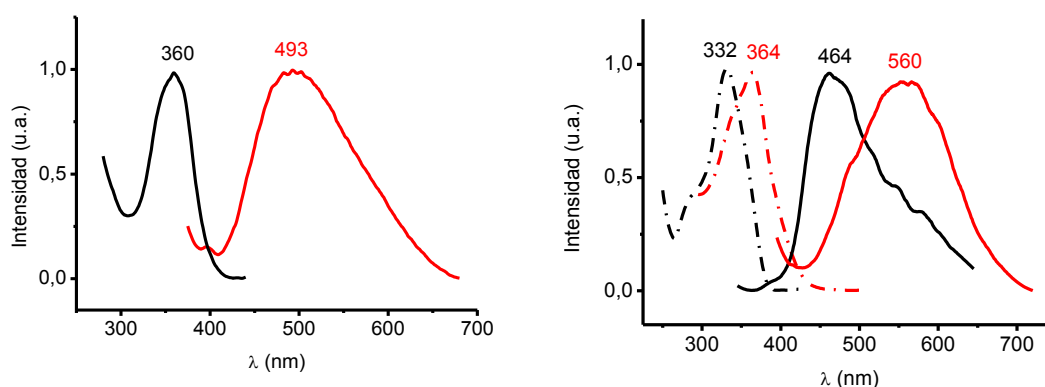


Figura 2.23. Espectros de excitación y emisión del complejo **22** a temperatura ambiente (izquierda) y a 77K (derecha) en estado sólido.

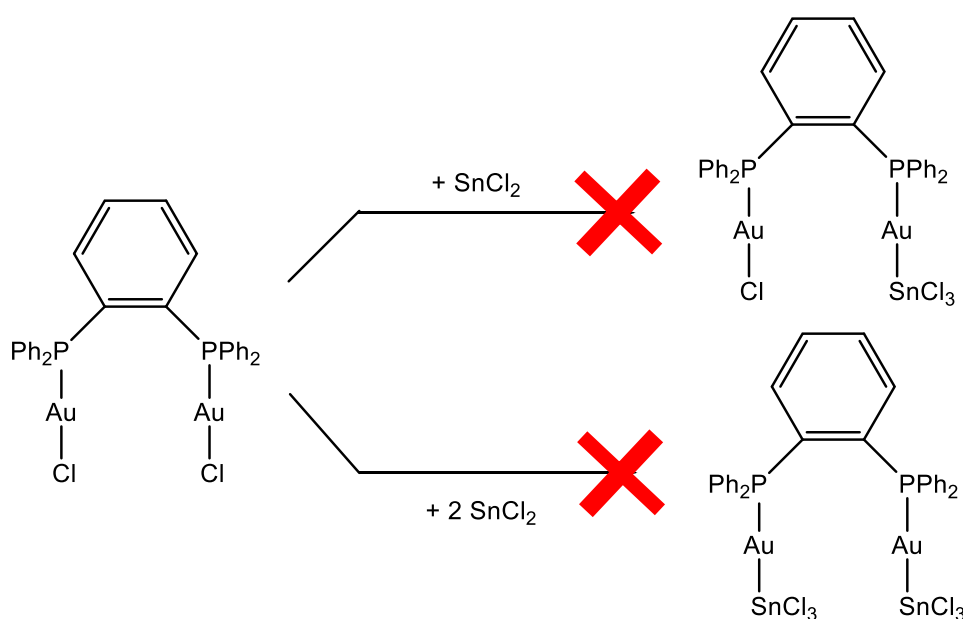
El tiempo de vida, a baja temperatura, de la banda de mayor energía es $\tau_1 = 4.8 \mu s$ ($R^2 = 1.03$) y el de la banda de menor energía es $\tau_1 = 6.8 \mu s$ ($R^2 = 1.06$), ligeramente más largo que el anterior, si bien ambos se podrían relacionar con procesos fosforescentes.

Compuesto	UV-Vis (ϵ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹])	Emisión (CH ₃ CN) (λ_{exc}) (nm)	Emisión en estado Sólido (λ_{exc}) (nm)		τ (μ s) (77 K)
			RT	77K	
10	226 (46874)	570 (280)	589 (390)	458 (330)	1.99
	276 (12245)			594 (390)	5.87
22	224 (26346)	567 (270)	493 (360)	464 (332)	4.8
	267 (9138)			560 (364)	6.8

Tabla 2.10. Tabla comparativa de las propiedades ópticas de los complejos
[Au₂(MCl₃)₂(dppm)₂] (M = Ge (**10**) y Sn (**22**)).

Por otra parte, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo 1, y con el objetivo de obtener derivados heterometálicos de oro y estaño que contuvieran como ligando coordinado al centro de oro(I) la difosfina bis(difenilfosfino)benceno (dppb), llevamos a cabo las reacciones de inserción que se muestran en la ecuación 2.8, utilizando como precursores el complejo dinuclear de oro(I), [Au₂Cl₂(dppb)], y SnCl₂·2H₂O, tanto en relación molar 1:1 como 1:2.

No obstante, la reacción entre los precursores de oro(I) y Sn(II) anteriormente citados no condujo a la obtención de los derivados deseados, obteniéndose de la mezcla de reacción los productos de partida inalterados, independientemente de la relación molar y de las condiciones utilizadas, ya que dichas reacciones se ensayaron tanto a 0°C como a temperatura ambiente, o en condiciones de reflujo.



Ecuación 2.8. Reacciones ensayadas para intentar la síntesis de los complejos
[Au₂Cl(SnCl₃)(dppb)] y [Au₂(SnCl₃)₂(dppb)].

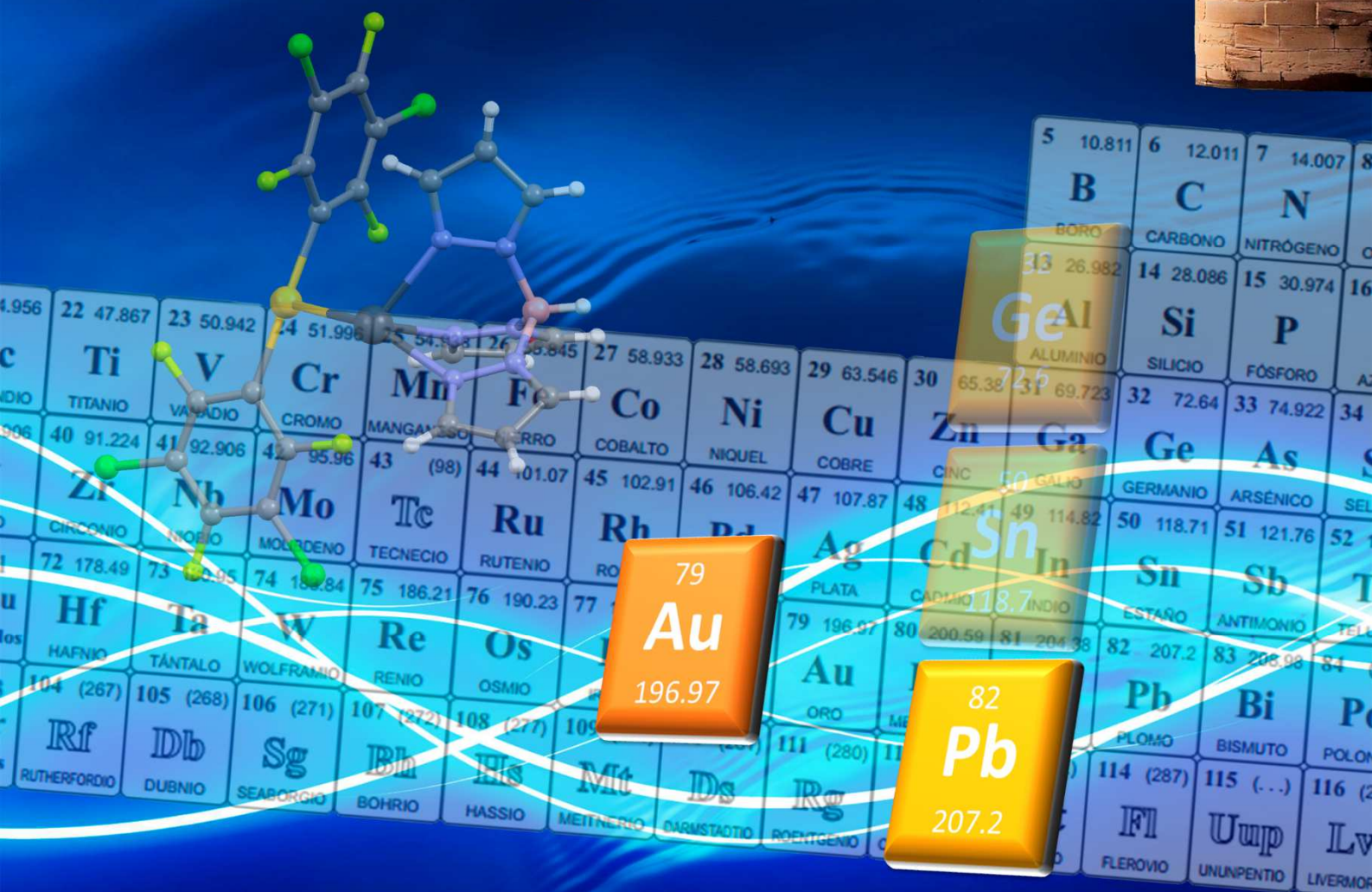
2.8 Bibliografía.

- [1] Z. Demidowicz, R. L. Johnston, J. C. Machell, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1751–1756.
- [2] X.-Y. Liu, V. Riera, M. A. Ruiz, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2003**, *22*, 4500–4510.
- [3] D. Joosten, I. Weissinger, M. Kirchmann, C. Maichle-Mössmer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Organometallics* **2007**, *26*, 5696–5701.
- [4] R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Foltling, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 979–983.
- [5] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275.
- [6] S. Hagen, L. Wesemann, I. Pantenburg, *Chem. Commun.* **2005**, 1013–1015.
- [7] H. Schubert, J.-A. Dimmer, F.-R. Kühle, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 664–670.
- [8] D. M. P. Mingos, H. R. Powell, T. L. Stolberg, *Transit. Met. Chem.* **1992**, *17*, 334–337.
- [9] C. Nickl, K. Eichele, L. Wesemann, *Dalton Trans.* **2011**, *41*, 243–250.
- [10] T. Marx, B. Mosel, I. Pantenburg, S. Hagen, H. Schulze, L. Wesemann, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 4472–4478.
- [11] S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1501–1505.
- [12] S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1539–1543.
- [13] K. L. Stevenson, M. G. Emley, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **1998**, *119*, 171–175.
- [14] J. A. Dilts, M. P. Johnson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2079–2081.
- [15] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 275–331.
- [16] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1–273.
- [17] J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, P. García-Álvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3896–3903.
- [18] B. Findeis, M. Contel, L. H. Gade, M. Laguna, M. C. Gimeno, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2386–2390.

- [19] W. Clegg, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 278–281.
- [20] V. Pawlowski, H. Kunkely, A. Vogler, *J. Inf. Rec. Mats.* **1994**, *21*, 673–675.
- [21] D. J. Fife, K. W. Morse, W. M. Moore, *J. Photochem.* **1984**, *24*, 249–263.
- [22] C. Kutal, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 213–252.
- [23] R. V. Bojan, R. Czerwieńiec, A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, H. Yersin, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4267–4277.
- [24] H. Nikol, A. Becht, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3277–3279.
- [25] A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, S. J. Teat, J. M. López-de-Luzuriaga, M. C. Lagunas, *Dalton Trans.* **2004**, 3459–3467.
- [26] D. M. Roundhill and J. P. Fackler Jr, *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, New York, **1999**.
- [27] J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330–6336.
- [28] W. E. van Zyl, J. M. López-de-Luzuriaga, J. P. Fackler Jr., *J. Mol. Struct.* **2000**, *516*, 99–106.
- [29] A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711–743.
- [30] Ferrandi, G. J., *Elements of Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- [31] S. Wang, G. Garzon, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623–4629.
- [32] X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3376–3390.
- [33] K. A. Barakat, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14228–14229.
- [34] C.-M. Che, H.-L. Kwong, V. W.-W. Yam, K.-C. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 885–886.
- [35] W.-F. Fu, K.-C. Chan, V. M. Miskowski, C.-M. Che, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1999**, *38*, 2783–2785.
- [36] H.-R. C. Jaw, M. M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1028–1037.

Capítulo 3

Síntesis de Compuestos Heterometálicos de Au(I) y Pb(II)



3.1 Introducción.

Como se ha comentado en la Introducción general de esta Memoria, de los sistemas que presentan interacciones entre oro y elementos del grupo 14, los compuestos menos explorados son aquellos que contienen interacciones oro(I)-plomo(II), ya que hasta el inicio de esta tesis, solo se conocía el derivado $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_4]$, caracterizado estructuralmente por el prof. Fackler y colaboradores.^[1] No obstante, la química de sistemas heterometálicos $\text{Pb}(\text{II}) \cdots \text{M}$ con metales de capa cerrada como $\text{M} = \text{Au}(\text{I}),$ ^[1] $\text{Ag}(\text{I}),$ ^[2] $\text{Cu}(\text{I}),$ ^[3] $\text{Tl}(\text{I}),$ ^[1] $\text{Pt}(\text{II}),$ ^[4-8] ha atraído en los últimos años un gran interés, no sólo por su gran versatilidad estructural, asociada a la actividad estereoquímica del par solitario del plomo, sino por sus interesantes aplicaciones en óptica no lineal,^[9] ferroeléctricas, semiconductoras^[10] y como materiales luminiscentes.

Por otro lado, el análisis de una gran variedad de estructuras cristalinas de compuestos de $\text{Pb}(\text{II})$ permite establecer una relación entre la actividad estereoquímica del par inerte y la naturaleza de los ligandos auxiliares con la versatilidad estructural en torno al centro del plomo. Así, la esfera de coordinación del plomo(II) se denomina atendiendo a sus dos categorías estructurales: *holodirigida* o *hemidirigida* (figura 3.1).^[11-15]

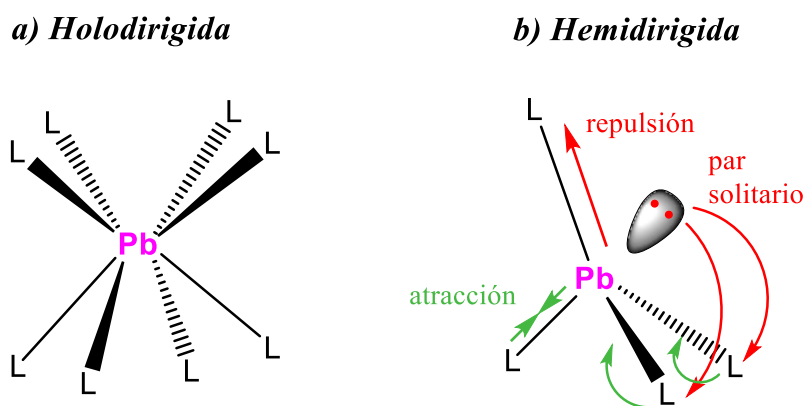


Figura 3.1. Geometría de coordinación del plomo.

Como se aprecia en la figura 3.1, en la geometría *holodirigida* el par inerte no posee carácter *p* y los ligandos se distribuyen en la esfera de coordinación dotando a la estructura de simetría. Mientras, cuando la geometría es *hemidirigida*, el orbital del par de electrones inerte posee cierto carácter *p*, lo cual genera una posición para éste en la

esfera de coordinación del plomo, dando lugar a entornos asimétricos, en los que los enlaces en la dirección del par inerte se alargan, mientras los opuestos a este orbital se acortan (figura 3.1). La coordinación *hemidirigida* suele generar estructuras con bajos índices de coordinación en torno al centro de plomo (entre 2 y 5); sin embargo, la coordinación *holodirigida* suele ser más frecuente en estructuras con altos números de coordinación (9 y 10), si bien existen ejemplos de ambos tipos de estructuras con números de coordinación intermedios (6-8).^[11]

Por otra parte, de igual modo que ocurre con el oro, en el plomo también son muy importantes los efectos relativistas, siendo el quinto elemento de la tabla periódica que presenta una mayor contracción del radio atómico, según el estudio realizado por Pykko y Desclaux, en el que representan el cociente entre el radio relativista y no relativista calculados según los métodos Dirac-Fock y Hartree-Fock respectivamente, frente al número atómico para los elementos del periodo 6, desde el Grupo 1 (Cs) al Grupo 18 (Rn) (figura 3.2).^[16] Así, de acuerdo con la teoría de la relatividad de Albert Einstein, la masa de una partícula se hace mayor con relación a su masa en reposo si su velocidad se aproxima a la de la luz. De esta manera, en los átomos más pesados los electrones más internos aumentan su velocidad y, por lo tanto, su masa, lo que se traduce en una contracción del radio atómico y una estabilización energética. Esto conduce a una mayor estabilización de los orbitales *s* y, en menor medida, de los orbitales *p*, lo que produce una desestabilización de los electrones en orbitales *d* y *f*, debido a que serán más eficientemente apantallados por la contracción de las capas *s* y *p*.^[16,17]

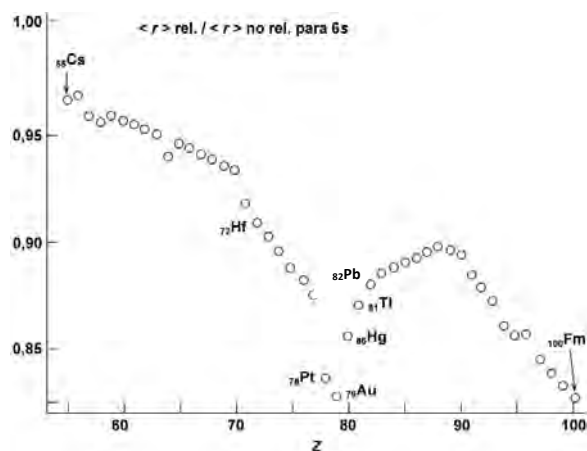


Figura 3.2. Contracción relativista del nivel 6s en función de la carga nuclear en los elementos Cs ($Z=55$) hasta Fm ($Z=100$).

Las consecuencias de los efectos relativistas en el plomo se hacen patentes en las marcadas diferencias que presenta con respecto al resto de elementos del grupo 14, como germanio y estaño siendo, probablemente, la más significativa el llamado “efecto del par inerte”. Dicho efecto se define como la inercia de los átomos de los elementos del sexto periodo para promocionar un electrón desde el orbital 6s más contraído hacia orbitales 6p menos contraídos, separándose más estos niveles energéticos en relación a modelos sin correcciones relativistas. Este comportamiento provoca que todos los elementos representativos del periodo 6 (Tl $6s^2 6p^1$, Pb $6s^2 6p^2$, Bi $6s^2 6p^3$) tengan mayores energías de ionización que sus congéneres del periodo 5 (In, Sn, Sb). Por tanto, los electrones $6s^2$ son reacios a participar en un enlace químico y por ello son más estables los estados de oxidación Tl(I), Pb(II) y Bi(III). En la figura 3.3 se representa la diferencia de energía para Sn y Pb donde se puede observar el incremento de la diferencia energética entre los orbitales 6s y 6p como consecuencia de la relatividad, y que provoca la inercia de ese par electrónico en el caso del plomo.^[18]

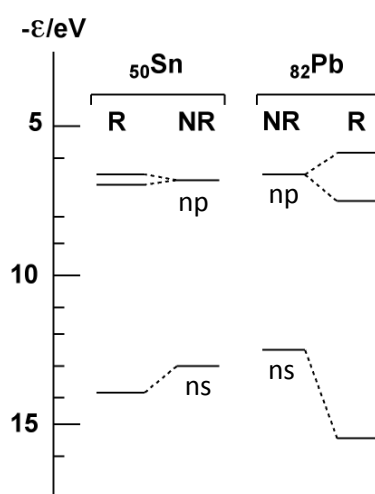


Figura 3.3. Energías de los orbitales $ns_{1/2}$, $np_{1/2}$ y $np_{3/2}$ calculadas para ^{50}Sn y ^{82}Pb . Los valores R y NR —relativistas y no relativistas— están tomados de los cálculos Dirac-Fock y Hartree-Fock respectivamente, del trabajo de Desclaux y colaboradores. Reproducción de Pyykkö.^[19]

Asimismo, en la tabla 3.1 aparecen los valores de las diferencias de energías entre los orbitales de valencia s y p para ^{32}Ge , ^{50}Sn y ^{82}Pb , que poseen idéntica configuración $ns^2 np^2$,^[20] donde se observa que la diferencia de energía entre los valores calculados sin tener en cuenta los efectos relativistas va disminuyendo gradualmente al descender en

el grupo, mientras que al tenerlos en cuenta, se aprecia una disminución más suave entre germanio y estaño, que contrasta con el significativo aumento entre estaño y plomo.

Elemento	ΔE^a en eV, relativista		ΔE en eV, no relativista	
^{32}Ge	8,23	1,06	7,83	1,55
^{50}Sn	7,17		6,28	
^{82}Pb	8,93	-1,76	5,95	1,33

Tabla 3.1. Diferencia de energía entre los orbitales de valencia *s* y *p* en ^{32}Ge , ^{50}Sn y ^{82}Pb . Cálculos con efectos relativistas y sin ellos. ^aConsiderada la energía media entre $np_{1/2}$ y $np_{3/2}$.

Por otra parte, estos efectos relativistas han jugado un importante papel en la química de metales como el oro y el platino, en campos de investigación tales como catálisis y fotoluminiscencia.^[21,22] Estos resultados, han provocado un incremento del interés por el estudio de nuevos complejos que presenten interacciones entre metales pesados de capa cerrada, o como en nuestro caso, entre el oro y otros metales con configuraciones electrónicas d^8 , d^{10} o s^2 .^[23–26] Además, este tipo de interacciones resultan de gran interés debido a la gran diversidad estructural a la que pueden dar lugar, la posibilidad de llevar a cabo estudios teóricos sobre la naturaleza de las interacciones,^[27–29] las propiedades fotofísicas que pueden aparecer como consecuencia de la presencia de estos contactos metalofílicos,^[30] así como por sus posibles aplicaciones.

A este respecto, en los últimos años nuestro grupo de investigación ha utilizado distintas estrategias sintéticas para la síntesis de complejos heterometálicos. Una de las rutas sintéticas más utilizadas consiste en el empleo de ligandos con varios centros dadores, que puede permitir una coordinación selectiva de los distintos centros metálicos en el caso de que las posiciones de coordinación presenten átomos dadores distintos.^[31,32] De este modo, las interacciones metalofílicas presentes en estos derivados se favorecen por la arquitectura de los ligandos empleados. Otra alternativa para la síntesis de derivados heterometálicos de oro(I) consistiría en el empleo de reacciones entre ácidos y bases de Lewis. Así, el empleo de complejos del tipo bis(pentahalofenil)aurato(I) como bases de Lewis, enfrentándolos con sales ácidas de plata o de talio dan como resultado derivados del tipo $[\text{Au}_2\text{M}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{M} = \text{Ag}, \text{Tl}$; $\text{L} =$ ligandos neutros N-, S-, O-dadores).^[33–36] Por último, también en nuestro

laboratorio, se desarrolló una vía alternativa para la obtención de complejos con interacción Au(I)/Cu(I) y Au(I)/Bi(III),^[37,38] mediante una reacción de transmetalación, empleando como producto de partida el complejo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ o Et_2O), obtenido previamente mediante la estrategia sintética ácido-base, y sales de cobre o bismuto, produciéndose la sustitución de los centros de plata(I) por los átomos de cobre o bismuto.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, nos propusimos la síntesis de compuestos con interacciones Au(I)-Pb(II). Para ello, las primeras reacciones que ensayamos con el objetivo de obtener derivados heterometálicos de oro y plomo, fueron las realizadas entre el compuesto $[\text{NBu}_4][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, donde el anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ actúa como base, y sales ácidas de plomo como $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$. No obstante, las reacciones entre dichos precursores no condujeron a la obtención de los derivados deseados, observándose descomposición. A la vista de estos resultados decidimos afrontar la síntesis empleando como alternativa reacciones de transmetalación empleando el complejo tetranuclear de oro y plata, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$, y distintos sustratos de plomo como precursores. En la primera parte de este capítulo se describen los compuestos obtenidos mediante el empleo de la sal cloruro de trispirazolilborato plomo(II) $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ y en la segunda parte se utiliza PbCl_2 , sal menos voluminosa. Por último, en la tercera parte se ha utilizado el complejo neutro de plomo, bis(piridina-2-tiolato) de plomo(II), $[\text{Pb}(\text{Spy})_2]$, frente al precursor de oro neutro $[\text{AuR}(\text{tht})]$ (figura 3.4).

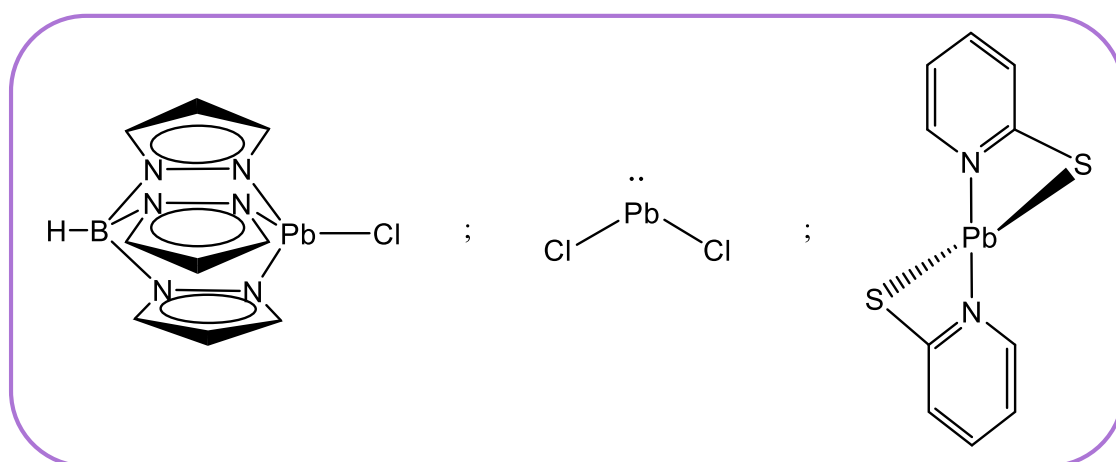


Figura 3.4. Representación de las sales de plomo utilizadas como precursores.

Así mismo, en este capítulo se describirán las propiedades fotofísicas a las que los productos obtenidos dan lugar, así como estudios teóricos sobre la naturaleza de las interacciones y el origen de las propiedades ópticas observadas experimentalmente.

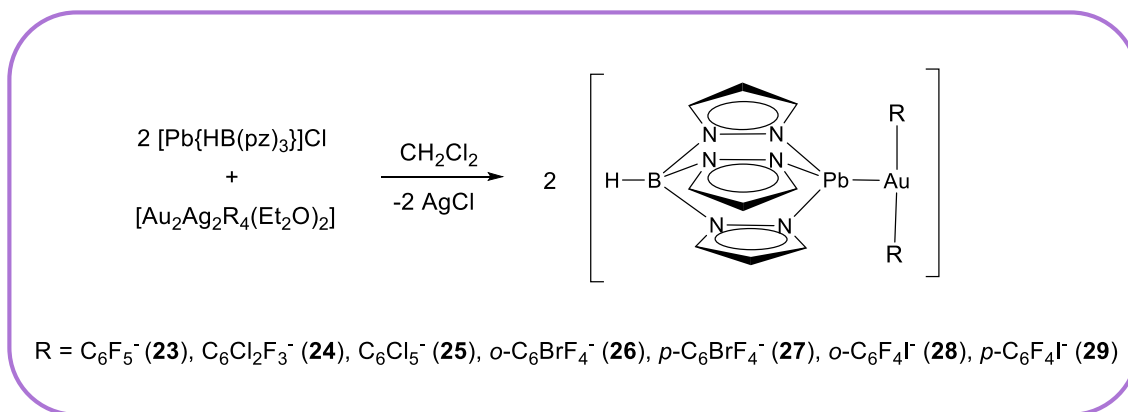
Merece la pena señalar que el empleo de Pb(II) como heterometal abre un nuevo campo de estudio ya que, junto con las propiedades asociadas a los centros de oro(I), los átomos de Pb(II) pueden proporcionar nuevas características en sus propiedades ópticas como el mecanocromismo.

3.2 Síntesis de derivados heterometálicos de Au(I) y Pb(II) empleando como precursor la sal $[Pb\{HB(pz)_3\}]Cl$.

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, en este apartado se describe la síntesis de nuevos derivados que presentan interacciones Au(I)⋯Pb(II) no soportadas, mediante una reacción de transmetalación, utilizando como precursores el complejo tetranuclear de oro y plata $[Au_2Ag_2R_4(Et_2O)_2]_n$, mencionado en la introducción, y la sal cloruro de trispirazolilborato plomo(II), $[Pb\{HB(pz)_3\}]Cl$. El ligando unido al centro de plomo es conocido como ligando “homoescorpionato” o “escorpionato” y representa uno de los tipos más versátiles de ligandos tridentados que existen. El nombre genérico de escorpionatos hace alusión a la posibilidad de cambiar su modo de coordinación (de bidentado a tridentado). Se han descrito tres generaciones de ligandos de este tipo y su estabilidad química y estructural y su versatilidad espacial y electrónica han hecho posible su coordinación a una gran variedad de iones metálicos.^[39,40]

3.2.1 Síntesis y caracterización de los derivados de estequiometría $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25), $o-C_6BrF_4^-$ (26), $p-C_6BrF_4^-$ (27), $o-C_6F_4I^-$ (28), $p-C_6F_4I^-$ (29)).

Los complejos que presentan interacción Au(I)-Pb(II) con estequiometría $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25), $o-C_6BrF_4^-$ (26), $p-C_6BrF_4^-$ (27), $o-C_6F_4I^-$ (28), $p-C_6F_4I^-$ (29)) se obtienen mediante una reacción de transmetalación entre $[Pb\{HB(pz)_3\}]Cl$ y $[Au_2Ag_2R_4(Et_2O)_2]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25), $o-C_6BrF_4^-$ (26), $p-C_6BrF_4^-$ (27), $o-C_6F_4I^-$ (28), $p-C_6F_4I^-$ (29)) en relación molar 2:1, produciéndose la precipitación del AgCl, el cual se elimina por filtración. A continuación, el filtrado se evapora a mínimo volumen y los productos son extraídos como sólidos blancos por adición de *n*-hexano (véase ecuación 3.1).



Ecuación 3.1. Síntesis de los derivados **23-29**.

Los siete compuestos son estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente en estado sólido y son solubles en acetona, tetrahidrofurano, acetonitrilo, diclorometano y éter dietílico e insolubles en *n*-hexano. Sus espectros de infrarrojo muestran, entre otras absorciones, las bandas características de las vibraciones de tensión de los enlaces B-H y B-N en torno a 2500 (m) y 1550 (f) cm⁻¹, respectivamente, en todos los casos, así como la correspondiente al grupo pirazol en torno a 620 (f) cm⁻¹.^[41] Además, se observan las bandas características de los distintos grupos perhalofenilo correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-F})$ y $\nu(\text{Au-C})$, cuyos valores se resumen en la tabla 3.2.

En sus espectros de RMN de ¹H en acetona deuterada para los derivados **23-25** y en cloroformo deuterado para los complejos **26-29** se observan las señales asociadas a los protones del anillo aromático pirazol en las posiciones 3 y 5 en el intervalo 7.56 -8.07 ppm (s, 2H, H_{3,5}), y la correspondiente al protón en posición 4 en el rango comprendido entre 6.28 y 6.41 ppm (s, H, H₄).

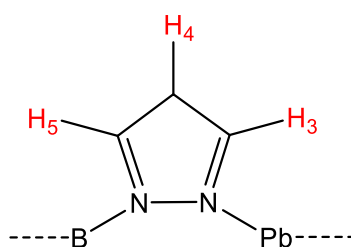


Figura 3.5. Asignación de los átomos de hidrógeno correspondientes al ligando pirazol.

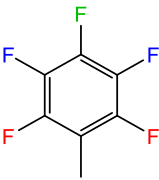
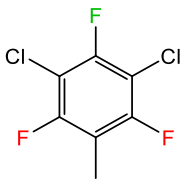
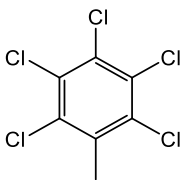
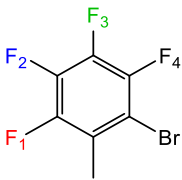
Por otro lado, las señales obtenidas en el espectro de RMN de ¹⁹F para estos complejos son muy similares a las encontradas en los precursores bimetalicos [Au₂Ag₂R₄(Et₂O)₂]. Así, el derivado **23** muestra las señales correspondientes a los

átomos de flúor en posición *orto* con respecto al carbono coordinado al centro de oro a -115.75 ppm (m, 2F, F_o), el localizado en posición *para* a -164.55 ppm (t, 1F, F_p, J_{F_o-F_p} = 19.5 Hz) y las señales de los átomos de flúor en posición *meta* se localizan a -165.45 ppm (m, 2F, F_m) (ver tabla 3.2). Mientras, en el espectro de RMN de ¹⁹F del complejo **24**, se observan las resonancias de los dos tipos de flúor presentes en el anillo 3,5-diclorotrifluorofenilo a -89.29 (s, 2F, F_o) y -121.93 (s, 1F, F_p) ppm. Por otra parte, en el espectro de RMN de ¹⁹F de los complejos **26** y **28**, en los que un átomo de bromo y uno de yodo, respectivamente, están en posición *orto* con respecto al carbono enlazado al centro de oro, se observan señales correspondientes a 4 tipos de núcleos de flúor inequivalentes, como dobletes de dobletes (tabla 3.2), a -114.33 (dd, 1F, F₁, ³J_{F₁-F₂} = 34.2 Hz, ⁵J_{F₁-F₄} = 12.8 Hz), -127.44 (dd, 1F, F₄, ³J_{F₄-F₃} = 21.2 Hz), -158.02 (dd, 1F, F₂, ³J_{F₂-F₃} = 19.3 Hz), -159.95 (dd, 1F, F₃) para el derivado **26**. De la misma forma, el complejo **28** presenta las resonancias de los 4 átomos de flúor a -115.09 (dd, 1F, F₄, ³J_{F₄-F₃} = 14.6 Hz, ⁵J_{F₄-F₁} = 11.6 Hz), -115.16 (dd, 1F, F₁), -159.55 (dd, 1F, F₂, ³J_{F₂-F₁} = 33.9 Hz, ³J_{F₂-F₃} = 18.9 Hz), -163.07 (dd, 1F, F₃). Por último, el espectro de RMN de ¹⁹F de los derivados en los que el perhalofenilo está sustituido por un átomo de bromo (**27**) o uno de yodo (**29**) en posición *para*, muestran las señales correspondientes a dos tipos de átomos de flúor inequivalentes a -114.04 (m, 2F, F_o) y -135.83 ppm (m, 2F, F_m), y -113.59 (m, 2F, F_o) y -123.78 ppm (m, 2F, F_m), respectivamente. Dichas señales aparecen como multipletes por tratarse de un sistema de spin de primer orden AA'XX' (tabla 3.2).

Por otro lado, los espectros de masas MALDI-TOF(+) de los siete complejos muestran el pico correspondiente al fragmento [Pb{HB(pz)₃}]⁺ a *m/z* = 421 (100%), mientras los espectros de masas MALDI-TOF(-) exhiben los picos correspondientes a los fragmentos [AuR₂]⁻ a *m/z* = 531 (100%) (R = C₆F₅⁻ (**23**)); 597 (100%) (R = C₆Cl₂F₃⁻ (**24**)); 695 (100%) (R = C₆Cl₅⁻ (**25**)); 653 (100%) (R = *o*- y *p*-C₆BrF₄⁻ (**26** y **27**)) y 747 (100%) (R = *o*- y *p*-C₆F₄I⁻ (**28** y **29**)).

Finalmente, se han realizado medidas de conductividad en acetona desoxigenada para los derivados **23-25** y en acetonitrilo para los complejos **26-29**, con una concentración aproximada de 5·10⁻⁴ M, obteniéndose valores de conductividad molar de 120 (**23**), 131 (**24**), 127 (**25**) y 33 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ (**26-29**), los cuales están de acuerdo con un electrolito 1:1 en los complejos **23-25**, mientras que en acetonitrilo los valores, si bien no son los típicos de electrolitos uni-univalentes, muestran un cierto grado de conductividad, lo que está de acuerdo con una disociación total en disolución en catión

y anión para los primeros y, un equilibrio en disolución de acetonitrilo para los segundos.

Compuestos	IR (cm ⁻¹) Arilo	¹ H-RMN (δ/ppm)	¹⁹ F-RMN (δ/ppm)	Conductividad (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
23 	766 985 1609	8.07 [s, 1H, H ₃] 6.41 [s, 1H, H ₄] 7.91 [s, 1H, H ₅]	-115.75 [m, 2F, F _o] -164.55 [t, 1F, F _p] -165.45 [m, 2F, F _m]	120
24 	775 979 1590	8.05 [s, 1H, H ₃] 6.40 [s, 1H, H ₄] 7.90 [s, 1H, H ₅]	-89.29 [s, 2F, F _o] -121.93 [s, 1F, F _p]	131
25 	618 835	7.76 [s, 1H, H ₃] 6.42 [s, 1H, H ₄] 7.56 [s, 1H, H ₅]		127
26 	822 1066 1594 1610	7.74 [s, 2H, H _{3,5}] 6.29 [s, 1H, H ₄]	-114.36 [dd, 1F, F ₁] -127.43 [dd, 1F, F ₄] -158.04 [dd, 1F, F ₂] -159.95 [dd, 1F, F ₃]	33

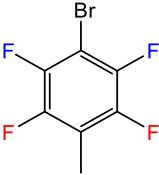
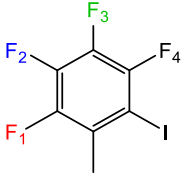
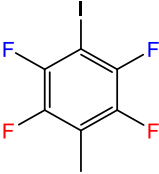
Compuestos	IR (cm ⁻¹) Arilo	¹ H-RMN (δ/ppm)	¹⁹ F-RMN (δ/ppm)	Conductividad (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
<p>27</p> 	770 1055 1507	7.83 [s, 2H, H _{3,5}] 6.40 [s, 1H, H ₄]	-114.0 [m, 2F, F ₀] -135.80 [m, 2F, F _m]	33
<p>28</p> 	806 1098 1587 1604	7.87 [s, 1H, H ₃] 6.37 [s, 1H, H ₄] 7.81 [s, 1H, H ₅]	-115.09 [dd, 1F, F ₄] -115.16 [dd, 1F, F ₁] -159.55 [dd, 1F, F ₂] -163.02 [dd, 1F, F ₃]	33
<p>29</p> 	1047 1566 1637	7.89 [s, 1H, H ₃] 6.37 [s, 1H, H ₄] 7.82 [s, 1H, H ₅]	-113.55 [m, 2F, F ₀] -123.75 [m, 2F, F _m]	33

Tabla 3.2. Datos espectroscópicos de los complejos 23-29.

3.2.2 Estructuras cristalinas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (**23**), $C_6Cl_2F_3^-$ (**24**), $C_6Cl_5^-$ (**25**), $p-C_6BrF_4^-$ (**27**)).

Se han determinado las estructuras cristalinas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (**23**), $C_6Cl_2F_3^-$ (**24**), $C_6Cl_5^-$ (**25**), $p-C_6BrF_4^-$ (**27**)) mediante difracción de rayos X. En el proceso de cristalización mediante evaporación lenta de disoluciones de **23**, **24** y **25** en éter dietílico, o por difusión de *n*-hexano en una disolución saturada de **27** en éter dietílico, se obtuvieron monocristales adecuados para la realización del estudio estructural por difracción de rayos X. Las estructuras cristalinas de estos compuestos son de especial interés, ya que, como se ha comentado anteriormente, sólo se conocía un sistema con interacción metalofílica Au(I)-Pb(II),^[1] siendo éstos los primeros ejemplos descritos que presentan esta interacción Au(I)-Pb(II) no soportada por la presencia de ligandos puente.

Las unidades de repetición de los cuatro complejos, tal y como se muestran en la figura 3.6, están constituidas por los fragmentos $[Pb(HB(pz)_3)]^+$ y $[AuR_2]^-$ ($R = C_6F_5^-$ (**23**), $C_6Cl_2F_3^-$ (**24**), $C_6Cl_5^-$ (**25**), $p-C_6BrF_4^-$ (**27**)) que interaccionan entre sí mediante una interacción metalofílica Au(I)···Pb(II) no soportada por la presencia de ligandos puente, y cuyas distancias intermetálicas son 3.2778(4) (**23**), 3.0954(4) (**24**), 3.0494(4) (**25**) y 3.6237(6) Å (**27**). Estas distancias son más largas que las observadas en el único compuesto conocido previamente con interacción Au(I)-Pb(II), el complejo $[Au_2Pb(CH_2P(S)Ph_2)_4]$ (2.896(1) y 2.963(2) Å),^[1] si bien, dicha interacción está soportada por ligandos puente P,S-dadores, lo que permite un mayor acercamiento entre los centros metálicos. Además, los derivados **23-25** siguen una tendencia, en cuanto a la fortaleza de su interacción metálica, ya que la distancia Au(I)-Pb(II) va disminuyendo cuanto mayor es el carácter básico del anión $[AuR_2]^-$. Cabe mencionar que en el caso del complejo **27** la distancia de enlace Au-Pb es considerablemente mayor que en el resto (3.6237(6) Å), siendo algo menor que la suma de radios de Van der Waals, que es de 3.68 Å,^[42] y yendo en contra de la tendencia observada en los casos anteriores, probablemente por la existencia de interacciones aurofílicas adicionales, como se comentará más adelante.

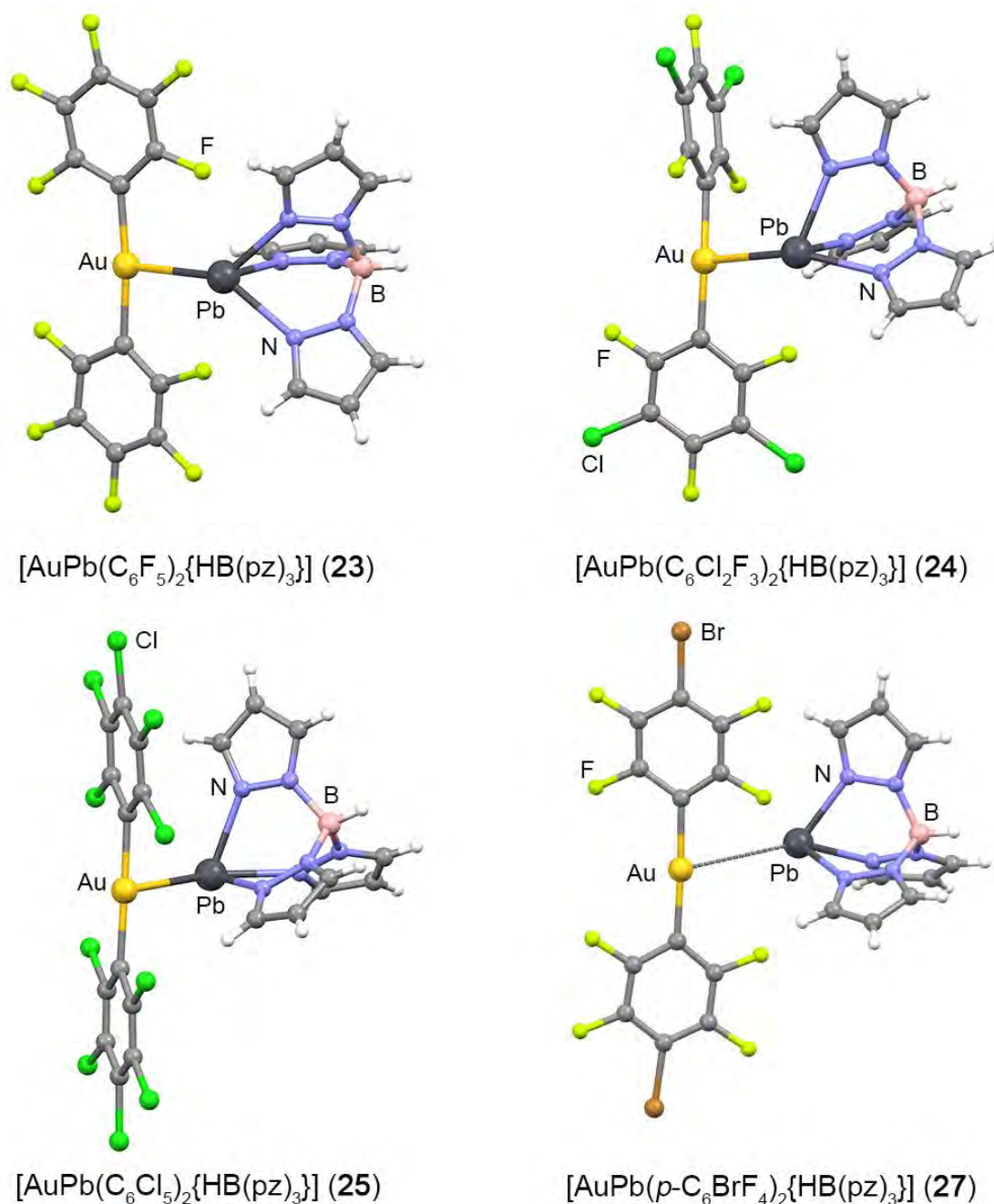


Figura 3.6. Estructura molecular de los derivados [AuPbR₂{HB(pz)₃}] (R = C₆F₅⁻ (**23**), C₆Cl₂F₃⁻ (**24**), C₆Cl₅⁻ (**25**), *p*-C₆BrF₄⁻ (**27**)).

En todos los casos, si no consideramos las interacciones intermoleculares, el centro de oro(I) presenta un entorno de coordinación prácticamente lineal, con ángulos C-Au-C entre 172.3(3) (**23**) y 178.9(2)^o (**25**), mientras las distancias de enlace Au-C oscilan entre 2.022(11) (**27**) y 2.059(6) (**25**) Å, valores típicos en fragmentos bis(aril)aurato (ver tabla 3.3). No obstante, como se observa en la figura 3.6, los anillos

perhalofenilo se disponen de forma diferente en cada derivado, provocando importantes cambios en el modo de empaquetamiento y en el entorno de coordinación del plomo. Así, en el complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) los anillos pentafluorofenilo son coplanares, siendo el ángulo entre los planos que forman los anillos pentafluorofenilo 4.75° , y se orientan prácticamente en la dirección del enlace Au(I)-Pb(II), siendo los ángulos de torsión Pb-Au-C-C 12.77° y -12.16° . Mientras, en el derivado **24**, los anillos 3,5-diclorotrifluorofenilo se colocan de manera perpendicular entre sí (86.78°), orientándose uno de los anillos próximo a la dirección del enlace Au(I)-Pb(II) (Pb-Au-C-C = -31.94°) y el otro casi perpendicular al mismo (Pb-Au-C-C = -74.51°). Por su parte, en el derivado **25**, los anillos pentaclorofenilo son, de nuevo, coplanares (4.14°), pero se orientan en la dirección perpendicular al enlace Au(I)-Pb(II), siendo los ángulos de torsión Pb-Au-C-C 69.99° y -62.32° . Por último, en el complejo **27**, los anillos *p*-bromotetrafluorofenilo se colocan ligeramente girados entre sí, siendo el ángulo entre los planos formados por los anillos 19.77° , y los ángulos de torsión Pb-Au-C-C -39.14° y 17.49° .

	23	24	25	27
Au-Pb	3.2778(4)	3.0954(4)	3.0494(4)	3.6237(6)
Pb-N	2.369(5) - 2.392(5)	2.362(6) - 2.369(6)	2.364(5) - 2.513(5)	2.345(9) - 2.416(9)
C-Au-C	172.3(3)	172.5(3)	178.9(2)	176.7(4)
Pb-Au-C-C	12.77° / -12.16°	-31.94° / -74.51°	69.99° / -62.32°	-39.14° / 17.49°

Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) más destacados de los complejos **23–25**, **27**.

Por otro lado, en los cuatro complejos, el centro de Pb(II) está unido al ligando tridentado quelato $[\text{HB}(\text{pz})_3]^-$ a través de tres átomos de nitrógeno con distancias de enlace Pb-N diferentes, que van desde $2.345(9)$ (**27**) a $2.513(5)$ Å (**25**) (tablas 3.3), las cuales aparecen dentro del rango habitual para complejos de plomo(II) que contienen ligandos de tipo pirazol (2.37 - 2.56 Å).^[43–45] No obstante, el entorno geométrico del plomo varía sustancialmente dependiendo del perhalofenilo coordinado al centro de oro(I). Así, el complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) forma dímeros gracias a interacciones intermoleculares débiles Au(I)⋯Pb(II) de $3.7115(4)$ Å, ligeramente mayores que la suma de sus radios de Van der Waals (3.68 Å), en los que los cuatro

centros metálicos se encuentran en el mismo plano formando un rombo (ver figura 3.7). Así mismo, también aparecen interacciones aurofilicas débiles cuya distancia Au(I)-Au(I) es de 3.435 Å, mientras los centros de plomo quedan a una distancia de 6.102 Å, entre sí. Además, cada centro de Pb(II) presenta interacciones intramoleculares con los átomos de flúor en posición *orto* de los grupos pentafluorofenilo (2.8055(1) y 2.8493(1) Å), dando lugar a un índice de coordinación siete, que aumenta hasta nueve si tenemos en cuenta dos contactos débiles (3.1046(4) y 3.4106(4) Å) entre el centro de plomo y dos átomos de flúor en posición *orto* de dos anillos pentafluorofenilo de la molécula adyacente. Por todo lo dicho, podemos decir que, en este caso, el centro de plomo(II) está de acuerdo con un entorno de coordinación *holodirigido*, en el que el par solitario no es estereoquímicamente activo.

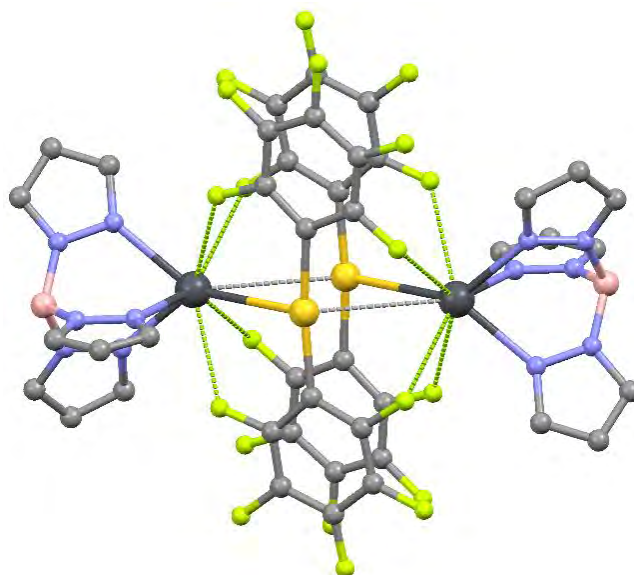


Figura 3.7. Estructura molecular del compuesto $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Por su parte, el complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**), como muestra la figura 3.8, también forma agrupaciones tetranucleares mediante interacciones intermoleculares Au(I)⋯Pb(II) de 3.5446(5) Å, si bien en este caso existen interacciones débiles Pb(II)⋯Pb(II) de 3.9154(6) Å, pero no hay evidencia de interacciones aurofilicas ya que la distancia Au(I)⋯Au(I) más corta es de 5.381 Å. Además, también aparecen interacciones intramoleculares entre el átomo de plomo y uno de los átomos de flúor en posición *orto* del arilo que se sitúa en la dirección del

enlace Au(I)-Pb(II) ($d(\text{Pb}\cdots\text{F}) = 3.1647(43) \text{ \AA}$), dando lugar a un índice de coordinación siete para el plomo. Si, además, tenemos en cuenta la interacción con el C_{ipso} del perhalofenilo de la molécula adyacente ($3.5719(67) \text{ \AA}$), se obtiene un índice de coordinación de ocho para este átomo.

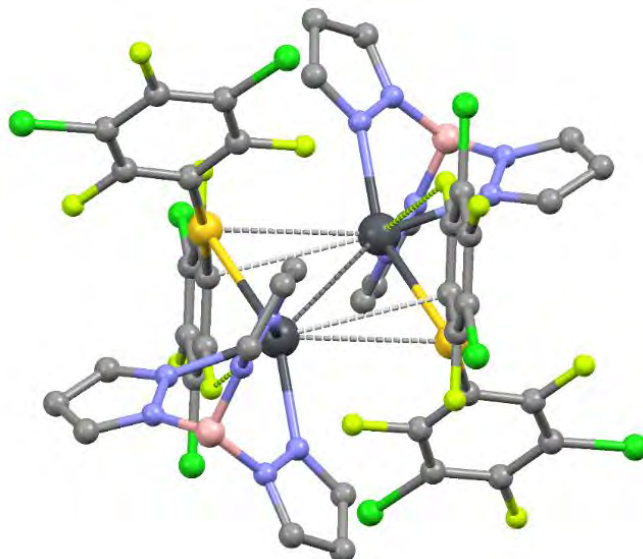


Figura 3.8. Estructura molecular del compuesto $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Por otro lado, en el complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**), además de la interacción metalofílica Au(I) \cdots Pb(II), existen contactos adicionales entre el átomo de Pb(II) y un átomo de cloro de una molécula adyacente ($3.4358(2) \text{ \AA}$) y un átomo de carbono de una molécula vecina diferente ($3.5178(9) \text{ \AA}$), dando lugar a un número de coordinación de seis (figura 3.9). Como se puede observar, el centro de Pb(II) muestra una geometría *hemidirigida* dejando un espacio que, en realidad, está ocupado por el par de electrones estereoquímicamente activo. De esta forma, teniendo en cuenta este par de electrones, el átomo de plomo muestra un entorno de bipirámide pentagonal distorsionada (figura 3.9) en la que el átomo de oro y el N1 ocupan las posiciones axiales (Au-Pb-N1 $159.60(12)^\circ$), y los átomos N3, N5, C22^{#2} y Cl1^{#1} junto con el par solitario activo, están ocupando las posiciones ecuatoriales. Cabe destacar que el complejo **25** es el único que no presenta ninguna interacción intramolecular que refuerce el enlace Au(I)-Pb(II), obteniendo una interacción metalofílica pura que es, además, la más corta de las encontradas en estas cuatro estructuras.

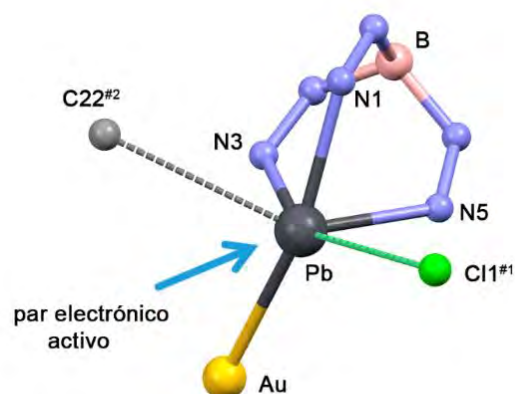


Figura 3.9. Entorno de coordinación del átomo de Pb(II) en el compuesto $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**).

Por último, en el complejo $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**27**), se forma, de nuevo, un dímero gracias a interacciones intermoleculares $\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Au}(\text{I})$ de 3.3786(6) Å si bien, a diferencia de los complejos **23** y **24**, en este caso, la estructura romboidal es abierta (ver figura 3.10), ya que la distancia entre el átomo de oro y el de plomo de la molécula adyacente es de 3.9302(7) Å, mayor que la suma de radios de Van der Waals (3.68 Å). También presenta interacciones intramoleculares con los átomos de flúor en posición *orto* del grupo perhalofenilo (2.8858(68) y 3.3252(76) Å). Si, además, tenemos en cuenta las interacciones intermoleculares con los átomos de flúor en posición *orto* de los grupos perhalofenilo de una molécula adyacente (2.9479(83) y 3.0204(73) Å), el índice de coordinación del plomo es ocho, como se observa en la figura 3.10.

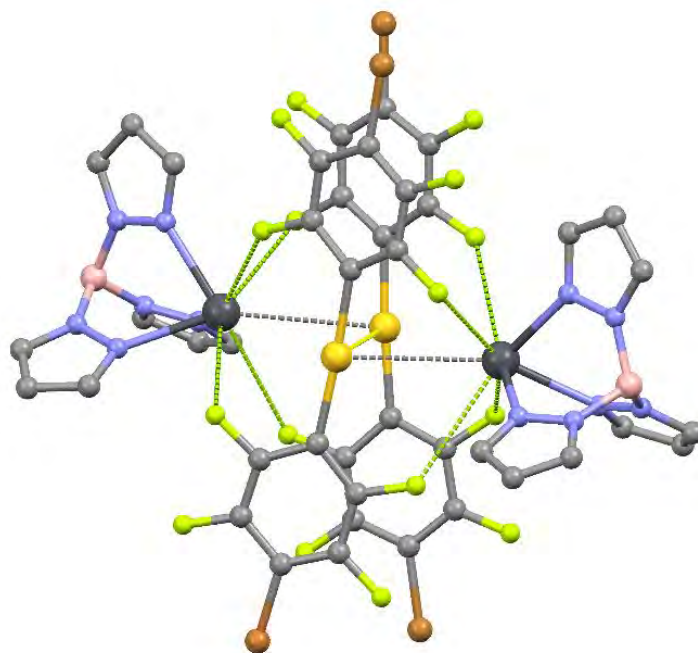


Figura 3.10. Estructura molecular del compuesto $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**27**). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Para finalizar esta discusión estructural merece la pena comentar y comparar la geometría de las unidades tetranucleares que forman los dímeros en los complejos **23**, **24** y **27**. En todas ellas los 4 centros metálicos se encuentran en el mismo plano formando una agrupación romboidal; sin embargo, en el derivado **23**, los átomos de oro se encuentran en los vértices cuya diagonal es más corta ($\text{Au(I)-Au(I)} = 3.43 \text{ \AA}$; $\text{Pb(II)-Pb(II)} = 6.10 \text{ \AA}$), mientras que en el complejo **24** esta posición la ocupan los átomos de plomo ($\text{Pb(II)-Pb(II)} = 3.91 \text{ \AA}$; $\text{Au(I)-Au(I)} = 5.38 \text{ \AA}$) (ver figura 3.11). Al igual que en el derivado **23**, en el complejo **27** los átomos de oro se encuentran en los vértices cuya diagonal es más corta ($\text{Au(I)-Au(I)} = 3.38 \text{ \AA}$; $\text{Pb(II)-Pb(II)} = 6.76 \text{ \AA}$), pero en este caso, muestra una geometría de rombo abierto, ya que la distancia intermolecular Au(I)-Pb(II) supera la suma de radios de Van der Waals siendo de $3.9302(7) \text{ \AA}$.^[42]

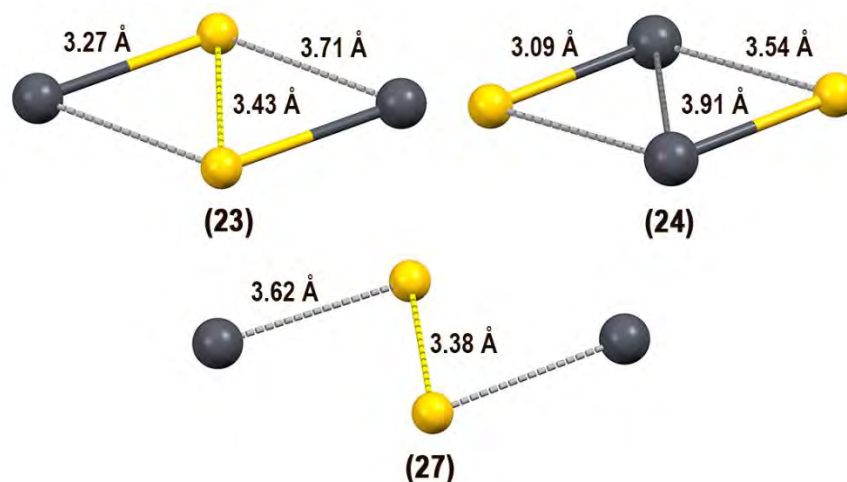


Figura 3.11. Geometría de las unidades tetranucleares.

Por último, las estructuras de los cuatro compuestos se expanden generando redes bi- o tridimensionales. Así, el derivado $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) muestra contactos $\text{F}\cdots\text{F}$ (2.7981(1) Å) y $\text{F}\cdots\text{C}$ (3.1470(1) Å) entre átomos de flúor de los ligandos pentafluorofenilo de diferentes moléculas y también con átomos de carbono del ligando tris(pirazolil)borato. Además, también se observan contactos débiles $\text{B}\cdots\text{F}$ (3.33 Å) (figura 3.12) provocando la expansión en la dirección del eje cristalográfico a .

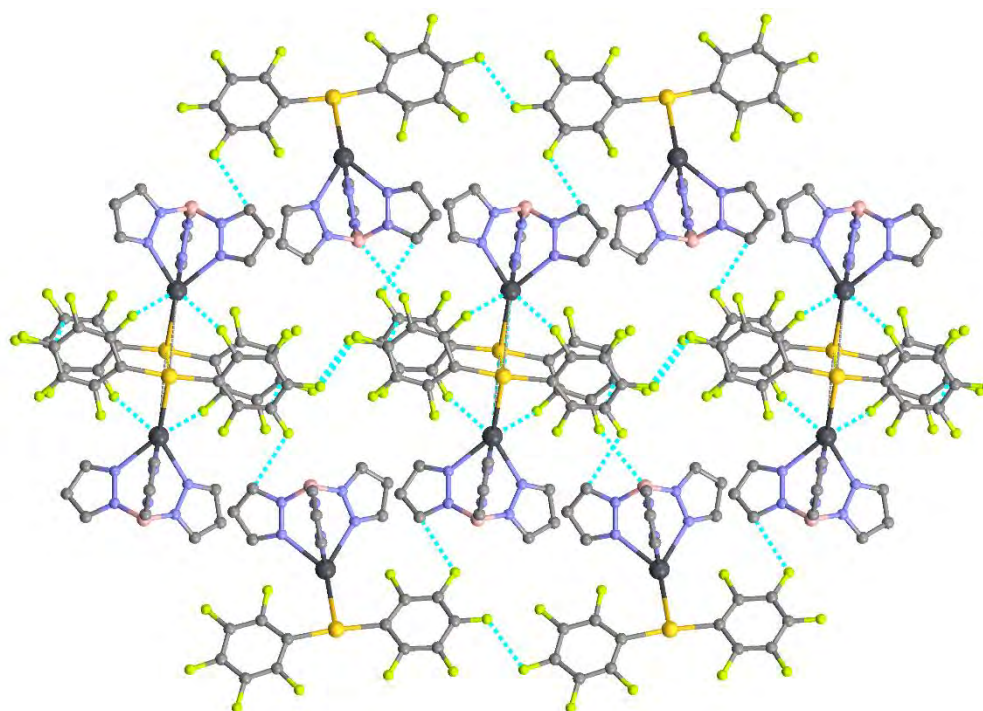


Figura 3.12. Estructura polimérica tridimensional del compuesto $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) vista a lo largo del eje a . Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

El complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**) exhibe, además de los contactos antes mencionados, contactos $\text{C}\cdots\text{C}$ (3.3789(189) Å), $\text{Cl}\cdots\text{C}$ (3.3666(90) Å) y $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3.265 Å), entre diferentes moléculas, lo que genera una red tridimensional ordenada en capas, como la que muestra la figura 3.13.

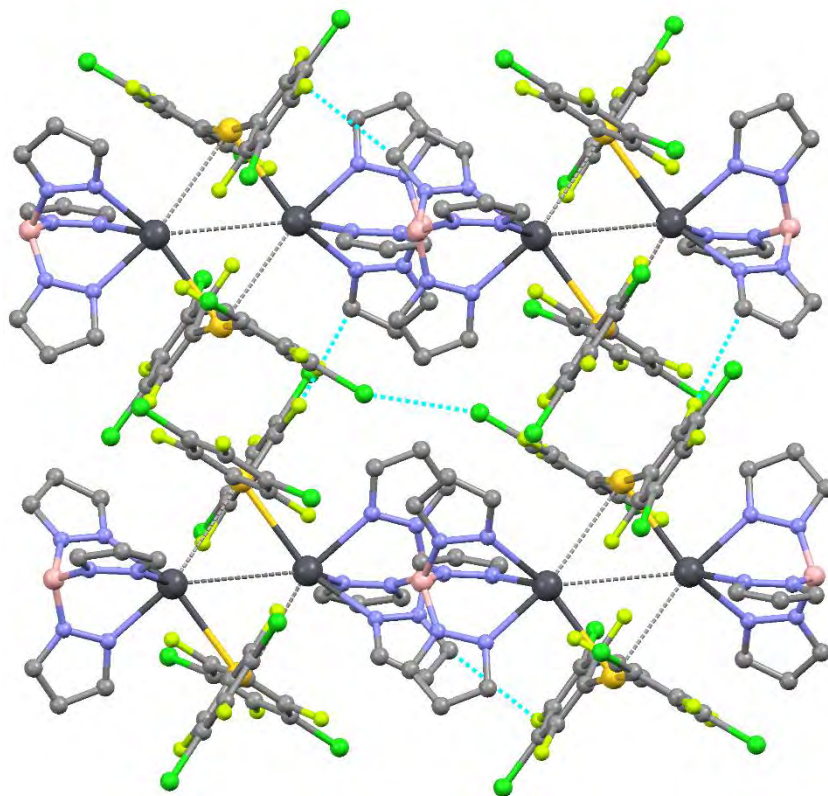


Figura 3.13. Estructura polimérica tridimensional del compuesto $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**) vista a lo largo del eje b . Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

En el caso del derivado $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**), las débiles interacciones intermoleculares $\text{Pb}\cdots\text{Cl}$ y $\text{Pb}\cdots\text{C}$ comentadas anteriormente, dan lugar a una doble cadena polimérica paralela al eje cristalográfico b ; mientras que otros contactos $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (entre 3.4070(24) y 3.4764(25) Å) y $\text{C}\cdots\text{Cl}$ (3.4113(59) Å) entre los anillos de pentaclorofenilo de cadenas vecinas son los responsables de la expansión que genera un polímero bidimensional, tal y como se muestra en la figura 3.14.

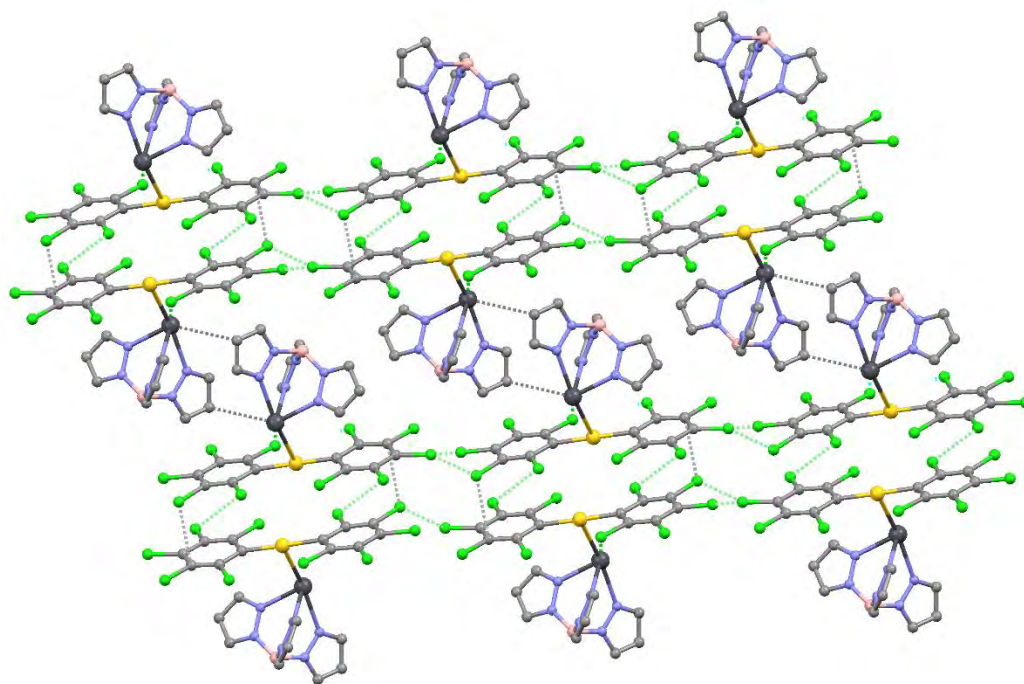


Figura 3.14. Estructura polimérica bidimensional del compuesto $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**) que muestra las interacciones $\text{Pb}\cdots\text{Cl}$, $\text{Pb}\cdots\text{C}$ y $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$.

Finalmente, una de las particularidades de la estructura del complejo **27** reside en que el átomo de bromo del grupo arilo mantiene interacciones débiles que generan redes tridimensionales. Así, los átomos de bromo mantienen interacciones $\text{Br}\cdots\text{Br}$ de $3.4889(23)$ Å entre moléculas adyacentes (ver figura 3.15). Además, los fragmentos de bis(perhalofenil)aurato forman una cadena unidimensional mediante interacciones aurofílicas de $3.3786(6)$ y $3.6445(6)$ Å, colocándose los fragmentos de plomo a los lados, dando lugar a una estructura tridimensional en capas.

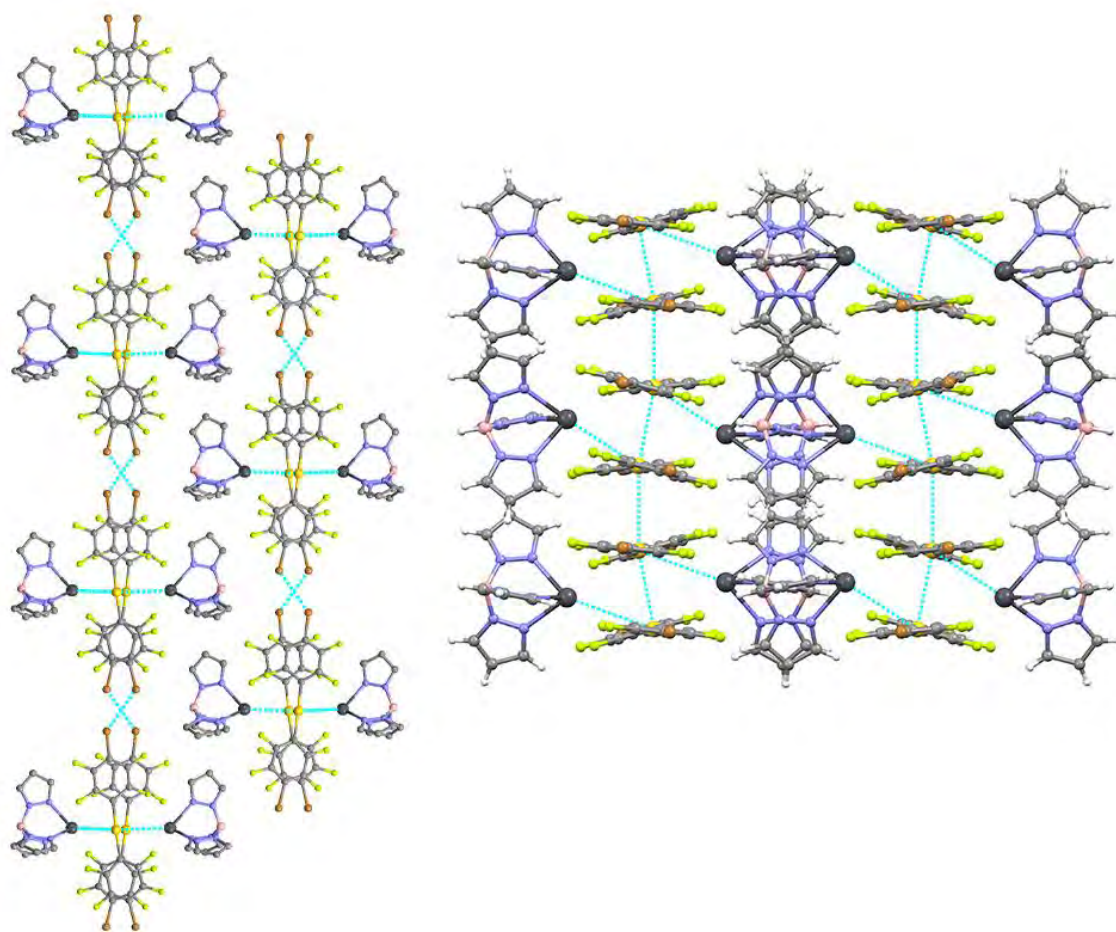


Figura 3.15. Estructura polimérica tridimensional del compuesto $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**27**) vista desde el eje a (izquierda) y desde el eje c (derecha).

3.2.3 Estudio teórico de la interacción $Pb(II)\cdots Au(I)$ presente en los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23), $C_6Cl_2F_3^-$ (24), $C_6Cl_5^-$ (25)).

Nuestro grupo de investigación ha venido realizando con anterioridad cálculos teóricos *ab initio*, con objeto de profundizar en la naturaleza de las interacciones metalofílicas no soportadas por ligandos puente entre centros metálicos de capa cerrada del tipo $Au(I)\cdots M$, siendo el heterometal (M) $Ag(I)$,^[46] $Tl(I)$,^[34] $Bi(III)$ ^[38] o $Hg(II)$.^[47] Estos estudios se han llevado a cabo mediante la optimización de modelos teóricos que representan a los compuestos sintetizados, a nivel teórico DFT (*Density Functional Theory*) y, posterior cálculo de la energía de interacción a nivel Hartree-Fock (HF) y a nivel Møller-Plesset de 2º orden (MP2). El nivel de cálculo HF no incluye efectos de correlación electrónica, entre los cuales están las fuerzas de dispersión o de Van der Waals, por lo que se emplea para representar de manera aproximada la componente puramente iónica de la interacción $Au\cdots M$. Cuando se realizan los cálculos a nivel MP2 se incluyen los efectos de correlación electrónica, quedando mejor representada la interacción intermetálica, ya que se incluyen tanto la componente iónica como la dispersiva (Van der Waals) en el nivel de cálculo. Finalmente, la diferencia de la energía de interacción entre HF y MP2 permite obtener la componente dispersiva de la interacción. En la práctica se procede, o bien optimizando por separado el anión aurato, por un lado, y el catión con el heterometal y los correspondientes ligandos, por otro; o bien mediante la optimización de la molécula completa. Una vez optimizados los modelos se realiza un estudio de la energía de interacción entre estos iones a diferentes distancias, lo que permite alcanzar una situación de equilibrio a ambos niveles de cálculo. Para poder analizar la energía de interacción $Au\cdots M$ se aplica la corrección de counterpoise que corrige el error de superposición de conjuntos de bases (BSSE, *basis sets superposition error*)^[48] y que sirve como estimación de la energía de interacción entre dos fragmentos de la molécula, A y B (ecuación 3.2). Esta energía de interacción se calcula como la energía total de la molécula AB menos la energía de A (en presencia de los conjuntos de base de A y B) y menos la energía de B (en presencia de los conjuntos de base de A y B).

$$\Delta E = E_{AB}^{(AB)} - E_A^{(AB)} - E_B^{(AB)}$$

Ecuación 3.2.

Los puntos calculados a diferentes distancias intermetálicas se ajustan a una ecuación de cuatro parámetros derivada de la ecuación de Herschbach-Laurie que relaciona la energía potencial (V) con la distancia (R) (ecuación 3.3).^[28,49]

$$\Delta E = V(R) = Ae^{-BR} - CR^{-n}$$

Ecuación 3.3.

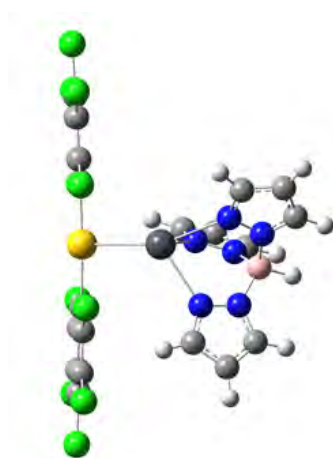
- *Estudio de la energía de la interacción Au(I)···Pb(II) pura.*

En este caso, debido a que no existía ningún ejemplo descrito hasta el inicio de esta tesis que presentase interacciones Au(I)···Pb(II) no soportadas, no se habían podido realizar estudios teóricos que profundizasen en la naturaleza de esta interacción, la cual es de gran interés ya que nos encontramos con dos elementos de la tabla periódica que poseen fuertes efectos relativistas.

Para ello, en primer lugar, realizamos el estudio de la energía correspondiente a la interacción metalofílica Au(I)···Pb(II) y la influencia de los efectos relativistas sobre la misma, para lo cual elegimos como modelo de estudio el complejo [AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (**25**), ya que, como se ha comentado anteriormente, es el único que presenta una interacción metalofílica Au(I)···Pb(II) pura, sin el apoyo de otras interacciones secundarias. Así, el primer paso en este estudio consistió en la optimización completa a nivel DFT, empleando el funcional B3LYP (ver detalles computacionales), del modelo [AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (**25a**) (figura 3.16). Es importante mencionar que, en este caso, el átomo de oro se ha descrito empleando los conjuntos de base de Stuttgart de 19 electrones de valencia (19-VE) junto con el correspondiente pseudopotencial cuasirrelativista (ECP) descrito por Andrae y colaboradores,^[50] mientras que para el átomo de plomo se ha empleado el conjunto de base de 21 electrones de valencia (21-VE) junto con los potenciales de núcleo efectivo cuasirrelativistas (QR) de Metz (ver detalles computacionales).

La optimización completa del modelo [AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (**25a**) conduce, de forma satisfactoria, a una interacción atractiva entre los centros metálicos Au(I)-Pb(II), situándolos a una distancia de 3.04 Å, muy similar a la observada experimentalmente (3.05 Å) (ver tabla 3.4). El resto de parámetros estructurales encontrados en el modelo teórico se asemejan también con los datos experimentales,

como se puede observar en la tabla 3.4, por lo que podemos concluir que el modelo **25a** es adecuado para el estudio de la interacción metalofílica Au(I)···Pb(II).



	Compuesto 25	Modelo 25a
Au-Pb	3.050	3.039
Au-C(6)	2.095	2.092
Au-C(7)	2.048	2.087
N(1)-Pb-Au	159.51	155.05
N(3)-Pb-Au	106.12	118.80
N(5)-Pb-Au	82.11	88.52

Figura 3.16 Modelo[AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (**25a**).

Tabla 3.4. Distancias (Å) y ángulos (°) más importantes obtenidos experimentalmente por difracción de rayos X para el compuesto **25** y los obtenidos teóricamente para el modelo **25a**.

A continuación, empleando el modelo optimizado **25a** llevamos a cabo el cálculo de la energía de interacción a nivel HF y MP2, para lo cual situamos los fragmentos [Au(C₆Cl₅)₂] y [Pb{HB(pz)₃}] a diferentes distancias, efectuando un barrido desde 2.5 hasta 3.9 Å, lo que nos permite encontrar la distancia Au-Pb de equilibrio en la que la interacción entre ambos fragmentos es máxima y, de esta forma, estimar la energía de interacción.

En la figura 3.17 se representan las curvas de energía de interacción obtenidas a distintas distancias Au···Pb, tanto a nivel HF, como a nivel MP2. La curva a nivel HF muestra un mínimo a una distancia entre los centros metálicos de 3.30 Å (-287.27 KJ/mol), mientras que a nivel MP2 se observa una fuerte interacción atractiva de -405,67 KJ/mol a una distancia Au-Pb de 2.87 Å. Esta distancia es ligeramente inferior a la experimental (3.05 Å), lo cual es de esperar ya que este nivel de cálculo (MP2) tiende a exagerar ligeramente la metalofilia.^[51] Además, se observa que a la distancia de equilibrio MP2 (2.87 Å), la curva HF muestra una energía de interacción de -262.93 KJ/mol. Dicho valor nos permitirá obtener la componente debida a las fuerzas dispersivas, si se asume que la componente electrostática de la interacción entre los centros metálicos se obtiene con el nivel de cálculo HF. Así, si restamos el dato

obtenido en la curva HF (-262.93 KJ/mol) a la distancia de equilibrio MP2 (2.87 Å) al dato obtenido a nivel MP2 a esta misma distancia, obtenemos -142.74 KJ/mol, lo cual nos indica que el 35% de la interacción es debida a fuerzas de tipo dispersivo mientras que el 65% se corresponden con una componente iónica.

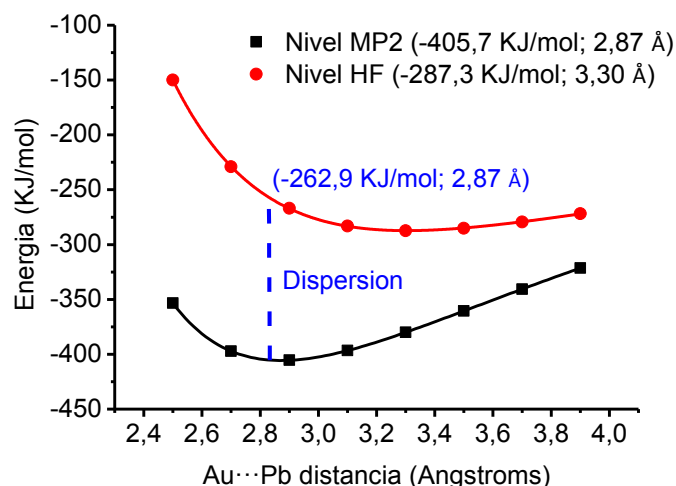


Figura 3.17. Curvas de la energía de interacción a distintas distancias Au...Pb para el modelo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25a**).

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, esta interacción metalofílica involucra a dos metales con importantes efectos relativistas, por lo que la contribución de éstos al total de la interacción puede ser importante. Para abordar este aspecto construimos los modelos **25b** y **25c**, ambos similares al modelo **25a**, con la diferencia de los conjuntos de base utilizados. Así, en el modelo **25b**, los conjuntos de base para el oro, son los mismos que en el modelo **25a**, mientras que para el plomo se ha empleado un conjunto de base de 3 electrones de valencia (3-VE), en vez de 21-VE, como en el modelo **25a** junto con el pseudopotencial (ECP) de Küchle cuasirrelativista (QR).^[52] De esta manera, hemos podido comparar los resultados obtenidos, con ambos tipos de conjuntos de bases observando que las distancias intermetálicas y las energías de interacción con ambos modelos son similares, como se muestra en la figura 3.18 y la tabla 3.5.

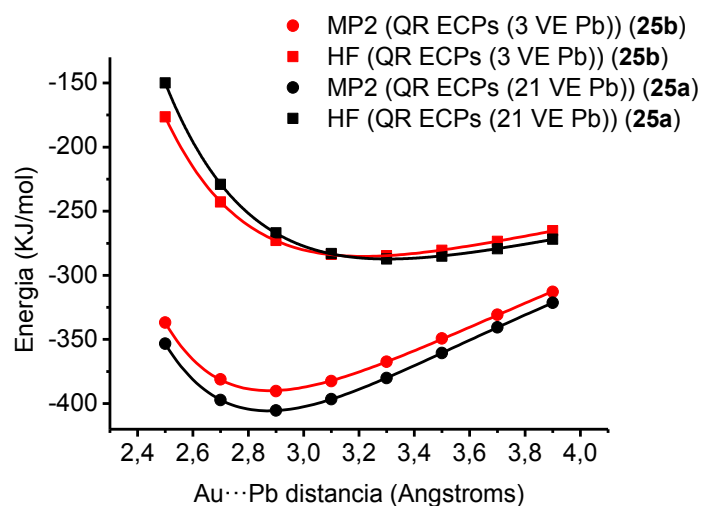


Figura 3.18. Curvas de la energía de interacción a distintas distancias Au...Pb para los modelos **25a** y **25b**.

Por su parte el modelo **25c** emplea pseudopotenciales no relativistas para ambos metales con sus correspondientes conjuntos de bases (NR ECPs (19VE Au, 3VE Pb)) (ver detalles computacionales).

Como muestra la figura 3.19, en el modelo **25c**, la curva MP2 presenta un mínimo fuertemente atractivo (-321.6 KJ/mol) correspondiente a una distancia de equilibrio Au(I)...Pb(II) de 3.11 Å, la cual es ligeramente más larga que la obtenida en el modelo **25b** (2.88 Å), evidenciando la influencia positiva que ejercen los efectos relativistas sobre la fuerza de interacción metalofílica. De hecho, se observa una fuerte disminución de la energía de interacción, a nivel MP2, desde -390.0 KJ/mol (modelo **25b**) a -321.6 KJ/mol (modelo **25c**). La diferencia entre estos dos valores de energía nos da un valor de -68 KJ/mol, que nos indica que el 17% del carácter total de la interacción Au(I)...Pb(II) es debida a los efectos relativistas, porcentaje algo inferior al obtenido para las interacciones Au(I)...Hg(II) (21%)^[47] y Au(I)...Au(I) (27%).^[51] Además, el hecho de que el mínimo de energía, a nivel HF, cuando no se tienen en cuenta los efectos relativistas, se obtenga a una distancia de 3.66 Å (3.22 Å, teniendo en cuenta los efectos relativistas) sugiere que los efectos relativistas ejercen una importante influencia tanto en la componente culómbica como en la componente dispersiva de la interacción metalofílica.

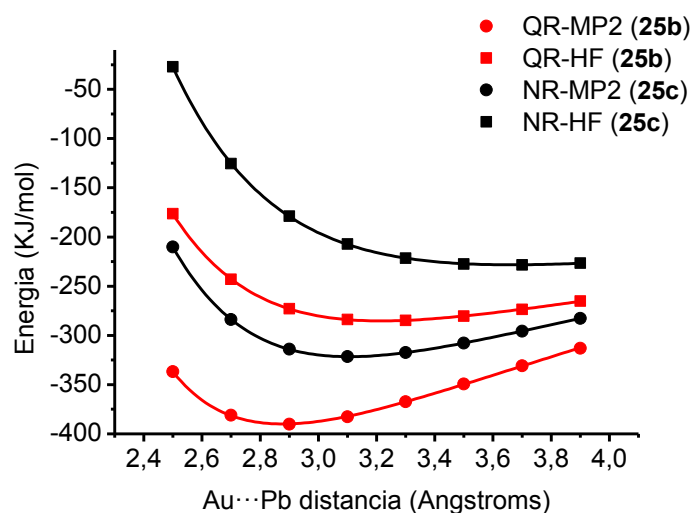


Figura 3.19. Curvas de la energía de interacción a distintas distancias Au...Pb para los modelos **25b** y **25c**.

A continuación se muestra una tabla en la que aparece un resumen con las distancias de equilibrio y energías de interacción Au(I)...Pb(II) a los dos niveles de cálculo, para los tres modelos explicados.

		Energía (KJ/mol)	d (Au...Pb) (Å)	% Ionico	% Dispersivo
QR ECPs (19VE Au, 21VE Pb) (25a)	MP2	-405,67	2,87	64,81	35,18
	HF	-262,94			
		-287,27	3,30		
QR ECPs (19VE Au, 3VE Pb) (25b)	MP2	-389,96	2,88	69,55	30,45
	HF	-271,23			
		-285,24	3,22		
NR ECPs (19VE Au, 3VE Pb) (25c)	MP2	-321,6	3,108	64,7	35,5
	HF	-208,33			
		-228,24	3,66		

Tabla 3.5. Resultados de los cálculos para la interacción Au...Pb.

Merece la pena señalar que la contribución de los efectos relativistas sigue una tendencia similar a la relación de radios de los orbitales 6s relativistas y no relativistas, descrita anteriormente por el profesor Pyykkö y Desclaux, como se puede observar en la figura 3.20, en la que la contracción relativista para el Pb, Hg y Au es de 12, 14 y 17%, respectivamente.^[16]

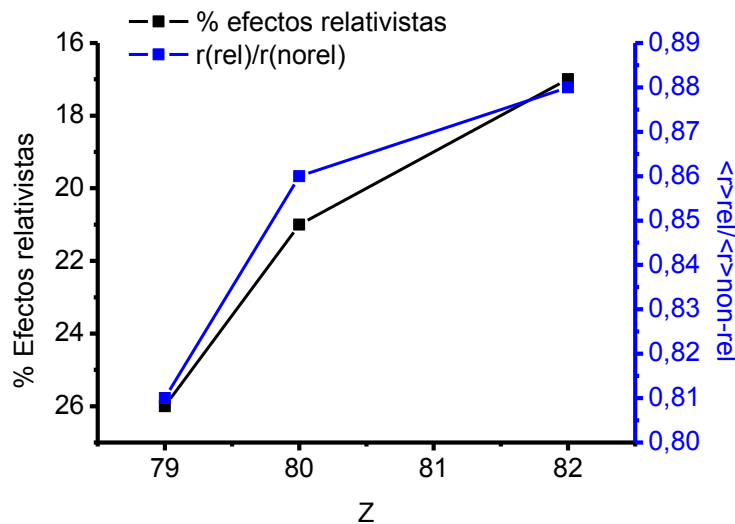


Figura 3.20. Relación del porcentaje de efectos relativistas (negro) y contracción de radios de los orbitales 6s relativistas y no relativistas frente al número atómico de Au, Hg y Pb.

Por otro lado, también hemos realizado el análisis de cargas NBO de los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ y $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]^+$ para los modelos **25b** y **25c**, tanto a nivel HF como a nivel MP2. Así, hemos comparado las cargas de ambos fragmentos $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]^+$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ cuando están aislados y cuando están interaccionando entre sí. La tabla 3.6 muestra las cargas de los fragmentos, calculadas a nivel HF y MP2, utilizando pseudopotenciales relativistas y no relativistas. Como se observa, la carga neta del fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ es menos negativa a nivel QR-MP2 (-0.767) que a nivel NR-MP2 (-0.826), lo que lleva a una carga menos positiva en el fragmento de plomo a nivel QR-MP2 (0.767) que en el caso NR-MP2 (0.826). Esta tendencia está de acuerdo con un carácter ácido-base menos pronunciado cuando se tienen en cuenta los efectos relativistas. Además, si se comparan los resultados obtenidos a nivel HF (ver tabla 3.6) con los obtenidos a nivel MP2, muestran que la introducción de efectos de correlación (fuerzas de dispersión) también conduce a un carácter iónico menos pronunciado de la interacción $\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{Pb}(\text{II})$.

		QR ECPs (25b)	NR ECPs (25c)
MP2	[Au(C ₆ Cl ₅) ₂] ⁻	-0,767	-0,826
	[HB(pz) ₃ Pb] ⁺	0,760	0,825
HF	[Au(C ₆ Cl ₅) ₂] ⁻	-0,856	-0,924
	[HB(pz) ₃ Pb] ⁺	0,856	0,922

Tabla 3.6. Análisis de cargas NBO de los fragmentos a nivel HF y MP2.

Por último, otro parámetro interesante que puede ser calculado empleando pseudopotenciales relativistas y no relativistas es el carácter p del par solitario del átomo Pb(II). Como se ha comentado en el apartado dedicado a la caracterización estructural del compuesto [AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (**25**) (pág. 172), el par solitario del átomo de plomo es estereoquímicamente activo y, por lo tanto, no debería participar en la interacción metalofílica Au(I)···Pb(II), la cual presenta un origen más iónico que dispersivo. Así, hemos comparado el carácter s y p presente en el par solitario del átomo de plomo, cuando el fragmento de plomo [Pb{HB(pz)₃}]⁺ está aislado y cuando esta interactuando con el fragmento de oro, [AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}]. En el caso del fragmento libre de Pb(II), cuando se consideran los efectos relativistas, el carácter s es mucho mayor (92,5% s vs. 7,5% p) que cuando los efectos relativistas no son considerados (86,8% s vs. 13,2% p), ya que aumenta el carácter p (ver tabla 3.7). Esta tendencia está de acuerdo con la estabilización del nivel 6s respecto al 6p en el átomo de plomo gracias a los efectos relativistas (ver figura 3.21).^[18]

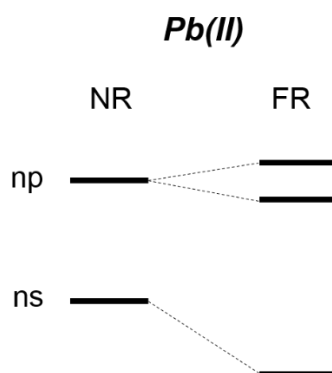


Figura 3.21. Esquema cualitativo de las energías de los orbitales $ns^2 np^2$ en el átomo de plomo en su estado fundamental con efectos relativistas (FR, *fully relativistic*) y sin ellos (NR, *non relativistic*).

Asimismo, si comparamos el carácter del par solitario del átomo de plomo en presencia del oro, en el compuesto $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$, con y sin efectos relativistas, observamos una estabilización todavía mayor del nivel 6s, respecto al fragmento de plomo libre. Así, en presencia del oro, teniendo en cuenta los efectos relativistas el carácter *s* del par electrónico es del 96.1% (3.91% *p*), mientras que cuando no consideramos los efectos relativistas presenta un carácter *s* de 90.6% (9.38% *p*) (ver tabla 3.8). Con estos datos podemos afirmar, que la presencia del oro provoca que el porcentaje de carácter *p* disminuya, es decir, que el orbital 6s sufra una mayor estabilización (ver figura 3.22). Por lo tanto, la presencia del átomo de oro hace que aumenten los efectos relativistas del átomo de plomo y que el orbital 6s se contraiga en mayor medida.

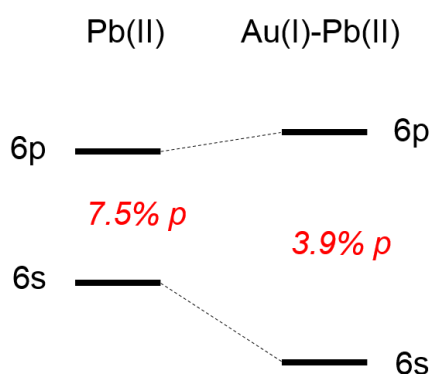


Figura 3.22. Esquema cualitativo de las energías de los orbitales 6s, 6p y carácter *p* (rojo) en el átomo de plomo con y sin presencia de oro, considerando los efectos relativistas.

	Configuración electrónica natural	Par solitario NBO en el Pb	Ocupancia par solitario
QR	6s(1.83)6p(0.73)6d(0.01)7p(0.01)	s (92.50%) p 0.08(7.50%)	1.95632
NR	6s(1.73)6p(0.80)6d(0.01)	s (86.83%) p 0.15(13.16%)	1.94927

Tabla 3.7. Análisis del átomo de plomo sin la presencia de oro, $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]^+$, a nivel MP2.

	Configuración electrónica natural	Par solitario NBO en el Pb	Ocupancia par solitario
QR	6s(1.78)6p(0.77)6d(0.02)7p(0.02)	s (96.08%) p 0.04(3.91%)	1.84452
NR	6s(1.67)6p(0.86)6d(0.02)7p(0.01)	s (90.61%) p 0.10(9.38%)	1.81523

Tabla 3.8. Análisis del átomo de plomo en presencia de oro, $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$, a nivel MP2.

- *Estudio de la energía de una interacción Au(I)⋯Pb(II) reforzada por interacciones secundarias Pb(II)⋯F.*

Una vez realizado el estudio de la interacción metalofílica que presenta el complejo **25**, extendimos dicho estudio a los compuestos $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) y $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**) con objeto de estudiar la interacción Au(I)⋯Pb(II) en presencia de interacciones secundarias Pb(II)⋯F, además de estudiar la influencia de los diferentes anillos perhalofenilos (C_6F_5 , $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ y C_6Cl_5) en la fortaleza de las interacciones presentes.

Así, en primer lugar se construyeron los modelos teóricos $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23a**) y $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24a**), en los que es importante destacar que en las disposiciones estructurales experimentales determinadas mediante difracción de rayos X está presente, además de la interacción metalofílica, uno (**24**) o dos (**23**) contactos entre el centro de plomo y los átomos de flúor en posición *orto* del arilo coordinado al átomo de oro. Así, los modelos **23a** y **24a** se construyeron a partir de los fragmentos de oro(I), $[\text{AuR}_2]^-$, y de plomo(II), $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]^+$, optimizados por separado a nivel DFT-B3LYP y, a continuación, dispuestos de tal manera que ambos arilos se encuentren en la dirección del enlace Au(I)⋯Pb(II), en el caso del modelo **23a**, mientras que en el modelo **24a** los arilos se colocan perpendiculares entre sí, quedando solo uno de ellos en la dirección del enlace intermetálico (figura 3.23). Los cálculos de energía de interacción se han llevado a cabo a diferentes distancias Au-Pb con una disposición estructural de los fragmentos que tiene en cuenta el contacto Pb(II)⋯F, tal y como se puede ver en la figura 3.23.

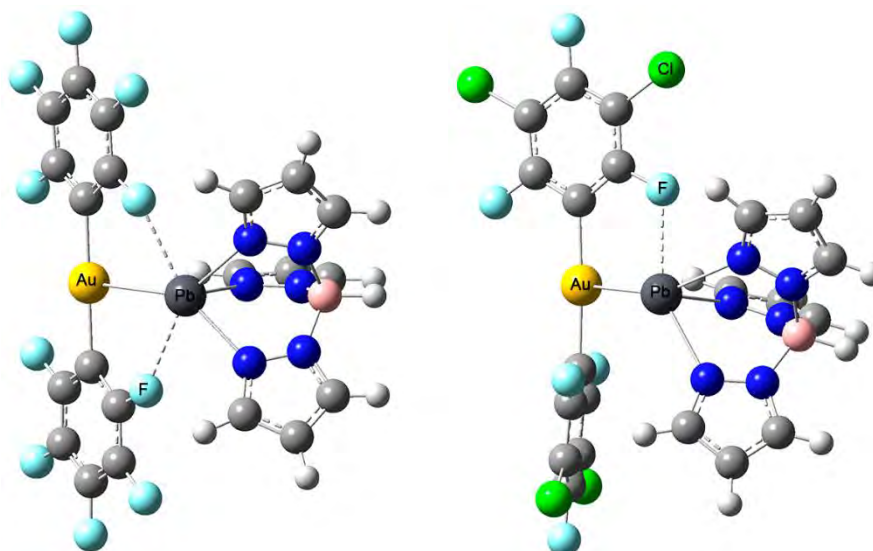


Figura 3.23. Modelos $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23a**) (izquierda) y $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24a**) (derecha).

Como se observa en la figura 3.24, en ambos modelos la curva obtenida mediante el ajuste correspondiente con el nivel de cálculo HF muestra un mínimo atractivo. Asimismo, la gráfica a nivel MP2 muestra un mínimo a una distancia entre los centros metálicos de 3.05 Å en el caso de **23a**, y 2.81 Å, para el modelo **24a**, con valores de energía de -415.9 KJ/mol y -414.5 KJ/mol, respectivamente.

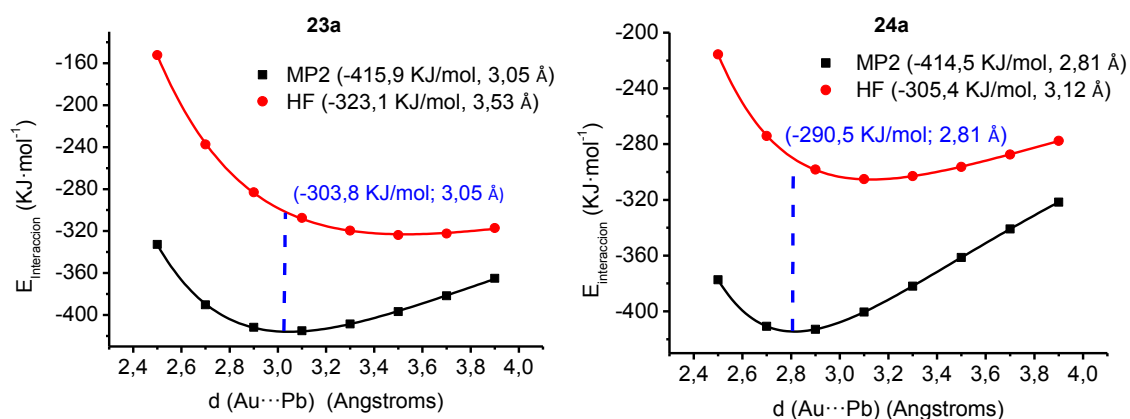


Figura 3.24. Resultados del estudio de la interacción $\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{Pb}(\text{II})$ para los modelos $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23a**) (izquierda) y $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24a**) (derecha).

El cálculo de la interacción presente en los modelos **23a** y **24a** es la suma de las interacciones Au(I)···Pb(II) y Pb(II)···F presentes en cada compuesto, por lo que para obtener la energía correspondiente a la interacción metalofílica pura, se construyeron los modelos **23b** y **24b** en los que los anillos se colocan perpendiculares a la dirección del enlace oro-plomo, evitando así el/los contacto/s Pb(II)···F (ver figura 3.25).

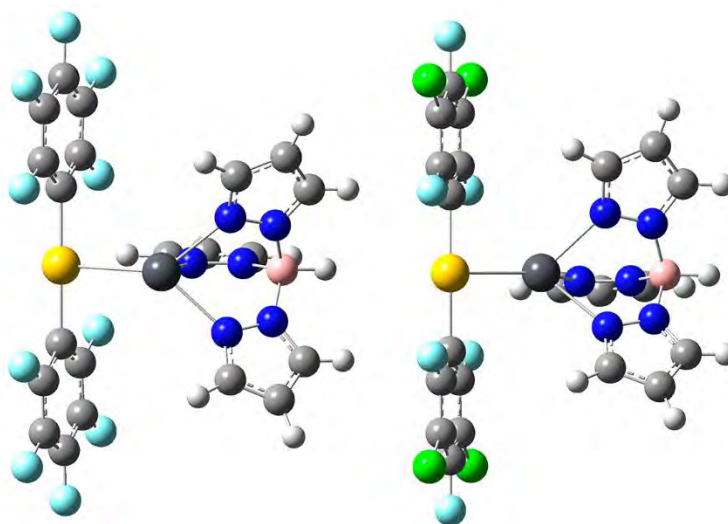


Figura 3.25. Modelos $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23b**) (izquierda) y $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24b**) (derecha), en los que los anillos se sitúan evitando los contactos Pb···F.

Tal y como se aprecia en la figura 3.26, tanto las curvas obtenidas a nivel HF como a nivel MP2, en ambos modelos, son atractivas en todo el rango de distancias. Así, la gráfica correspondiente al ajuste con el nivel MP2, presenta un mínimo de energía de -405.1 KJ/mol, para el modelo **23b** y de -408.8 KJ/mol en el caso del modelo **24b**, a una distancia de 2.82 Å y 2.78 Å, respectivamente. Si se comparan estos valores de energía, con los obtenidos para los modelos **23a** (-415.9 KJ/mol) y **24a** (-414.5 KJ/mol), se podría decir que la energía de la interacción Pb···F es de aproximadamente -10.89 KJ/mol, en el modelo **23**, en el cual existen dos contactos Pb···F; sin embargo dicha energía es aproximadamente la mitad (-5.7 KJ/mol) para el modelo **24**, ya que solo presenta un contacto Pb···F (tabla 3.9).

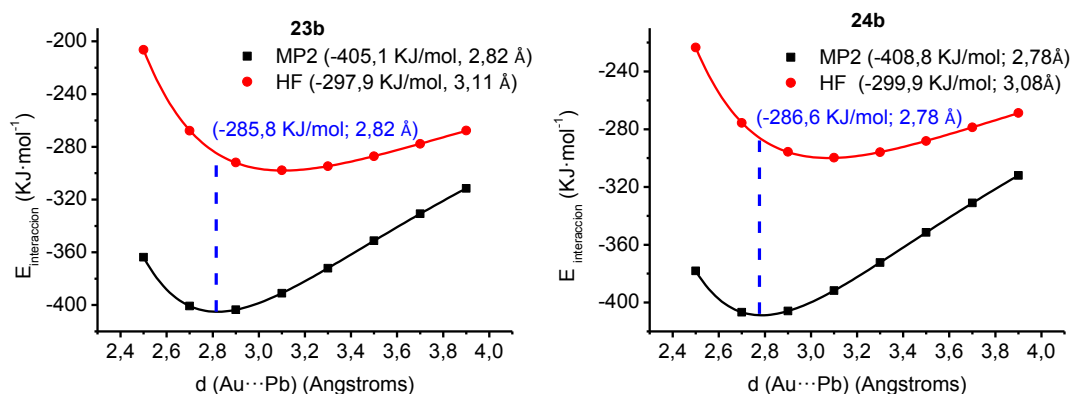


Figura 3.26. Resultados del estudio de la interacción Au(I)···Pb(II) para los modelos **23b** (izquierda) y **24b** (derecha).

Por otro lado, como era de esperar, las distancias a las que aparece el mínimo (3.05 Å (**23**) y 2.81 Å (**24**)) son inferiores a las distancias intermetálicas observadas experimentalmente en sus estructuras cristalinas (3.28 Å (**23**) y 3.09 Å (**24**)), debido a la sobreestimación del nivel de cálculo MP2 para las interacciones metalofílicas. Por su parte, los cálculos realizados sobre los modelos **23b** y **24b** que no tienen en cuenta la interacción Pb···F, muestran que la interacción metalofílica pura entre los metales depende de las características electrónicas de los sustituyentes perhalofenilo unidos al centro de oro. Así, al igual que se ha observado experimentalmente, la distancia a la que aparece el mínimo es más corta cuánto más dador es el grupo arilo (C_6Cl_5 (3.05 Å) > $C_6Cl_2F_3$ (3.09 Å) > C_6F_5 (3.28 Å)) (tabla 3.9).

	Modelo a		Modelo b		$E_{(Pb(II)-F)}$ (KJ/mol)
	HF	MP2	HF	MP2	MP2
Modelo 23	-303.83	-415.98 (3.05 Å)	-285.82	-405.09 (2.82 Å)	10.89
Modelo 24	-290.47	-414.50 (2.81 Å)	-286.62	-408.80 (2.78 Å)	5.70

Tabla 3.9. Resultados de los cálculos para la interacción Au(I)···Pb(II) de **23** y **24**.

3.2.4 Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (23**), $C_6Cl_2F_3^-$ (**24**), $C_6Cl_5^-$ (**25**), *o*- $C_6BrF_4^-$ (**26**), *p*- $C_6BrF_4^-$ (**27**), *o*- $C_6F_4I^-$ (**28**), *p*- $C_6F_4I^-$ (**29**)).**

La luminiscencia que aparece en compuestos heterometálicos es un fenómeno, en principio, difícil de explicar completamente debido a que las transiciones electrónicas responsables de la misma pueden estar localizadas en diversas partes de la molécula. Así, pueden tener su origen en orbitales basados mayoritariamente en los metales o en los de los ligandos; tener su origen en transferencias de carga ligando-metal o metal-ligando; y en compuestos que contienen interacciones metal-metal, también en orbitales que son consecuencia de la interacción entre dichos centros metálicos. En nuestro caso, como se ha observado en las estructuras cristalinas que acabamos de comentar, mientras que en los compuestos **23**, **24** y **25** aparecen interacciones Au(I)···Pb(II), en el derivado **27** se observan además interacciones Au(I)···Au(I). Por tanto, el número de factores que hay que considerar en este tipo de sistemas incrementa la dificultad a la hora de determinar el origen de la luminiscencia, debido a la posibilidad de la existencia de estados excitados de diferente origen.

A continuación mostraremos un estudio detallado de esta propiedad, tanto en disolución como en estado sólido, y analizaremos los distintos factores que afectan a la misma. Así, en un primer lugar, haremos un estudio comparativo de los compuestos **23**, **24** y **25**, con objeto de comparar el carácter más o menos básico de los grupos perhalofenilo. En segundo lugar, estudiaremos el comportamiento de los complejos **26-29** con objeto de conocer cómo influye la posición (*orto* o *para*) del halógeno diferente (Br o I) en el anillo.

- *Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5^-$ (**23**), $C_6Cl_2F_3^-$ (**24**), $C_6Cl_5^-$ (**25**)).*

En primer lugar analizamos sus espectros de absorción ultravioleta visible (UV-Vis), en disoluciones de tetrahidrofurano desoxigenado, a concentraciones de $5.55 \cdot 10^{-5}$ (**23**), $1.6 \cdot 10^{-4}$ (**24**) y $1.1 \cdot 10^{-4}$ M (**25**). Así, los tres presentan absorciones de alta energía centradas a 246 ($\epsilon = 1.9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (**23**), 248 ($\epsilon = 9.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (**24**) y 251 nm ($\epsilon = 1.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (**25**) (ver figura 3.27 y tabla 3.12 (pág. 204)). Estas mismas bandas se observan en los espectros de absorción UV-Vis del precursor de plomo

$[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ y se atribuyen a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del ligando pirazolato.^[53] Además, como se puede observar en la figura 3.27, en los espectros correspondientes a los derivados **23** y **24** aparece un hombro a 258 nm, que coincide con la banda que presentan sus precursores de oro $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$), por lo que se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ u $\text{Au} \rightarrow \pi^*$ centradas en los anillos perhalofenilo.^[54] Adicionalmente, el complejo **25** muestra una banda a 295 nm ($\epsilon = 5.4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que también está presente en el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ y se asigna, al igual que los casos anteriores, a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ u $\text{Au} \rightarrow \pi^*$ centradas en los anillos pentaclorofenilo.^[54]

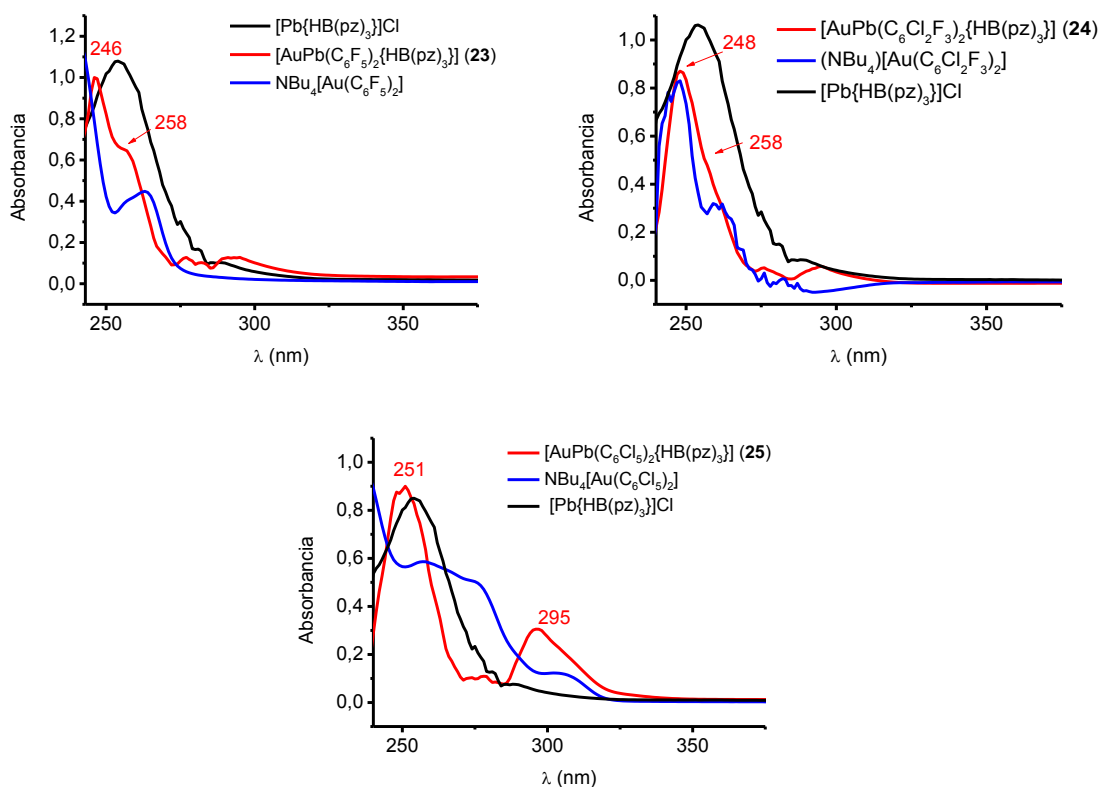


Figura 3.27. Espectros de absorción de los derivados **23-25** y sus precursores en disolución de tetrahidrofurano.

Por otro lado, como muestra la figura 3.28, se han registrado los espectros de ultravioleta visible en estado sólido de estos compuestos. A diferencia de los espectros medidos en disolución, todos ellos muestran bandas anchas con dos máximos, uno a mayor energía, igual en todos ellos, en torno a 262 nm y que se asigna a transiciones intraligando (IL) en el grupo perhalofenilo o a transferencias de carga ligando-ligando ($\text{C}_6\text{X}_5 - \text{HB}(\text{pz})_3$). Esta asignación se basa en el espectro UV-Vis teórico calculado a

nivel TD-DFT, como se explicará más adelante. Mientras, el segundo máximo de absorción se va desplazando a menor energía cuanto más dador es el grupo perhalofenilo. Así, para el complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**), dicho máximo aparece a 285 nm, mientras que para los compuestos $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**) y $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**) los máximos se desplazan a 311 y 315 nm, respectivamente. Estas absorciones se asignan, de forma tentativa, a transferencias de carga entre el fragmento aniónico $[\text{AuR}_2]$ y el catiónico $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ o a transiciones desde los grupos bis(perhalofenilo)aurato al centro de plomo en los que al aumentar el carácter dador, el orbital HOMO se desestabiliza, reduciendo la diferencia energética HOMO-LUMO (figura 3.29). Adicionalmente, el complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**) muestra una banda muy poco intensa a 396 nm que podría estar relacionada con una transición singlete-triplete prohibida.

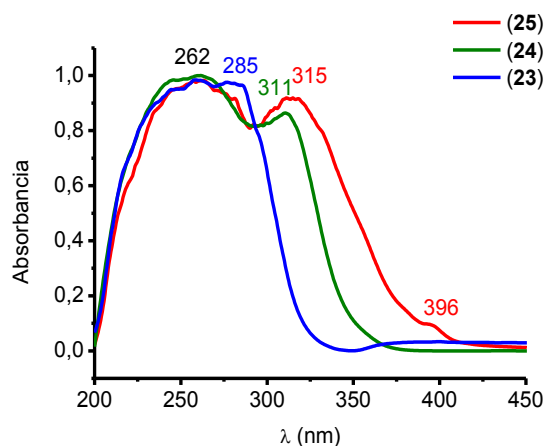


Figura 3.28. Espectros de absorción de los derivados **23-25** en estado sólido.

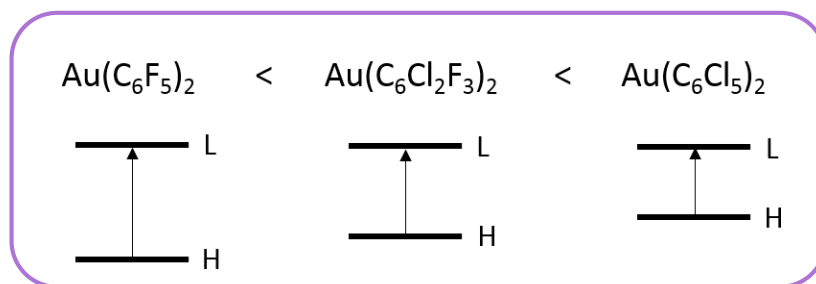
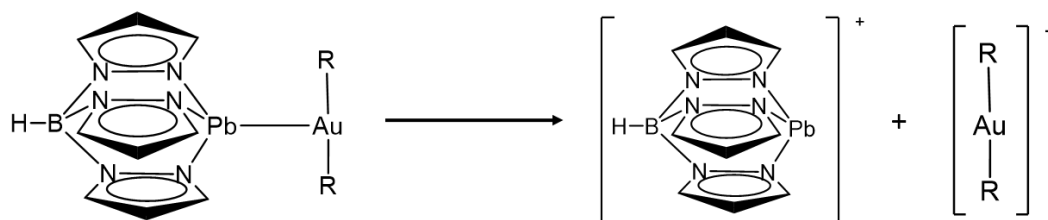


Figura 3.29. Diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO al aumentar el carácter dador de los grupos bis(perhalofenilo)aurato.

A continuación, procedimos a estudiar la luminiscencia de estos complejos, tanto en disolución de tetrahidrofurano desoxigenado y a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M,

como en estado sólido. Así, en disolución ninguno de ellos es luminiscente, al igual que sus precursores $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ y $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$, C_6Cl_5^-), que tampoco presentan luminiscencia en disolución. Estos resultados nos sugieren que estos complejos en disolución se disocian en su catión y anión correspondientes (ver ecuación 3.4), lo cual es confirmado con las medidas de conductividad en disolución, cuyos valores están de acuerdo con electrolitos 1:1 (ver tabla 3.10).



Ecuación 3.4. Proceso de disociación que sufren los complejos en disolución.

Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)		
23	24	25
120	131	127

Tabla 3.10. Conductividades molares de los complejos **23-25**, en disolución de acetona.

No obstante, los tres complejos (**23-25**) muestran propiedades luminiscentes en estado sólido a temperatura ambiente (298 K) y, como sucedía con sus espectros de absorción en estado sólido, la energía de las emisiones observadas parece estar condicionada por la capacidad dadora del perhalofenilo unido al centro de oro (figura 3.30). Así, el complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) presenta la emisión más energética, centrada en 396 nm (exc. 280 nm). Mientras, el máximo de emisión para el derivado $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**) aparece a 468 nm (exc. 370 nm), y por último el derivado $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**) presenta la banda menos energética centrada a 478 nm (exc. 370 nm). Por lo tanto, la variación del ligando perhalofenilo produce un desplazamiento en los máximos de emisión, los cuales se desplazan hacia el rojo siguiendo el orden $\text{C}_6\text{F}_5 < \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3 < \text{C}_6\text{Cl}_5$, de acuerdo con un carácter más básico del anión aurato $[\text{AuR}_2]^-$. Además, el hecho de que los precursores tanto de plomo como de oro, $\text{NBu}_4[\text{AuR}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$, $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$, C_6Cl_5^-) no muestren luminiscencia en estado sólido en las mismas condiciones, podría indicar que la interacción intermetálica, junto con el ligando perhalofenilo condicionan la energía de emisión. Así, las bandas de

emisión podrían tener su origen en una transferencia de carga metal-ligando-metal (MLM'TC), desde el fragmento $[\text{AuR}_2]^-$ al átomo de plomo, como hemos anticipado atendiendo a los resultados de sus espectros UV-Vis.

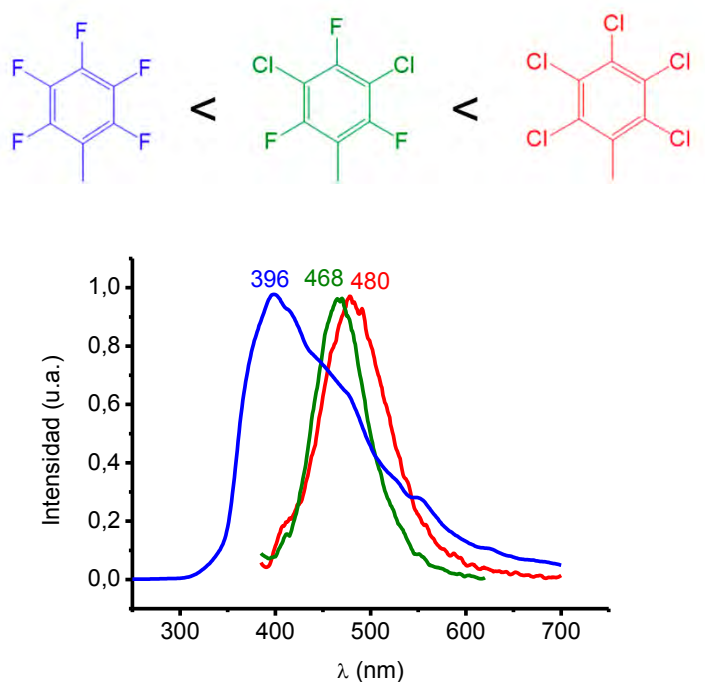


Figura 3.30. Espectros de emisión para los compuestos **23-25** en estado sólido y a temperatura ambiente.

Por otra parte, al descender la temperatura hasta 77 K, no se producen desplazamientos significativos en las bandas de emisión con respecto a las obtenidas a temperatura ambiente, emitiendo a 398 nm (exc. 280 nm) el complejo **23**, a 468 nm (exc. 370 nm) el derivado **24** y a 480 nm (exc. 370 nm) el compuesto **25**.

Por otro lado, como se ha comentado en el apartado dedicado a la caracterización estructural (apartado 3.2.2, pág. 168), se aprecia una disminución de la distancia de interacción Au(I)-Pb(II) (3.2778(4) Å (**23**), 3.0954(4) Å (**24**), 3.0494(4) Å (**25**)) cuanto mayor es el carácter básico del anión $[\text{AuR}_2]^-$ (R = C_6F_5^- (**23**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**24**) C_6Cl_5^- (**25**)). Así, observamos que al representar la longitud de onda de emisión frente a la distancia de interacción oro-plomo obtenemos una correlación lineal (ver figura 3.31).

Este hecho nos permitiría, en principio, predecir la distancia Au-Pb en compuestos de este tipo en los que no se conoce su estructura por la medida de su espectro de emisión.

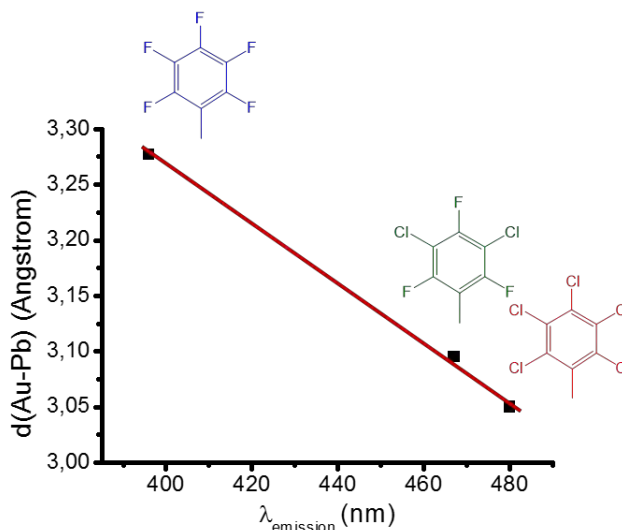


Figura 3.31. Relación lineal de la longitud de onda de emisión frente a la distancia de interacción Au(I)···Pb(II) para los compuestos **23-25**.

Por último, el tiempo de vida, medido a temperatura ambiente, va aumentando a medida que el anión $[\text{AuR}_2]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**23**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**24**) C_6Cl_5^- (**25**)) aumenta su capacidad dadora, mostrando unos valores de 202 ns (**23**), 306 ns (**24**) y 355 ns (**25**). Estos valores se encuentran en un rango intermedio entre fluorescencia y fosforescencia. No obstante, observamos que, únicamente, en el caso del complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) el máximo de excitación (280 nm) coincide con la banda de absorción en estado sólido (285 nm) (ver figura 3.29), involucrando transiciones singlete-singlete permitidas por las reglas de selección de spin, lo cual nos indica que la emisión es debida, probablemente, a un proceso fluorescente. Sin embargo, los máximos de excitación de los compuestos **24** y **25** (370 nm) no coinciden con los espectros de absorción en estado sólido, lo que nos sugiere su naturaleza prohibida. Además, como ya se ha comentado anteriormente, el espectro de absorción en estado sólido del complejo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**) exhibe una absorción muy débil a 396 nm, que se asigna a una transición singlete-triplete prohibida y próxima a la excitación a 370 nm responsable de la emisión. Por lo tanto, con estos datos proponemos que la emisión de los compuestos **24** y **25** es debida a procesos fosforescentes. La diferencia de comportamiento entre estos tres derivados podría atribuirse al efecto del átomo pesado que en el caso de los compuestos **24** y **25** provocaría un entrecruzamiento de sistemas, favoreciendo la emisión desde los estados triplete.

- Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = o-C_6BrF_4^-$ (**26**), $p-C_6BrF_4^-$ (**27**), $o-C_6F_4I^-$ (**28**), $p-C_6F_4I^-$ (**29**)).

El comportamiento fotofísico de los derivados **26-29** en disolución es muy similar al encontrado en los complejos estudiados en el apartado anterior (**23-25**). Como se puede observar en la figura 3.32, sus espectros de absorción en disolución de acetonitrilo desoxigenada y a una concentración de $4.8 \cdot 10^{-4}$ M (**26** y **28**) y $5.1 \cdot 10^{-4}$ M (**27** y **29**) muestran las bandas correspondientes a sus precursores $[Pb\{HB(pz)_3\}]Cl$ y $[AuR_2]^-$ ($R = o-C_6BrF_4^-, p-C_6BrF_4^-, o-C_6F_4I^-, p-C_6F_4I^-$) que, de nuevo, se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $Au \rightarrow \pi^*$ centradas en los anillos perhalofenilo y a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando del precursor de plomo (tabla 3.12).

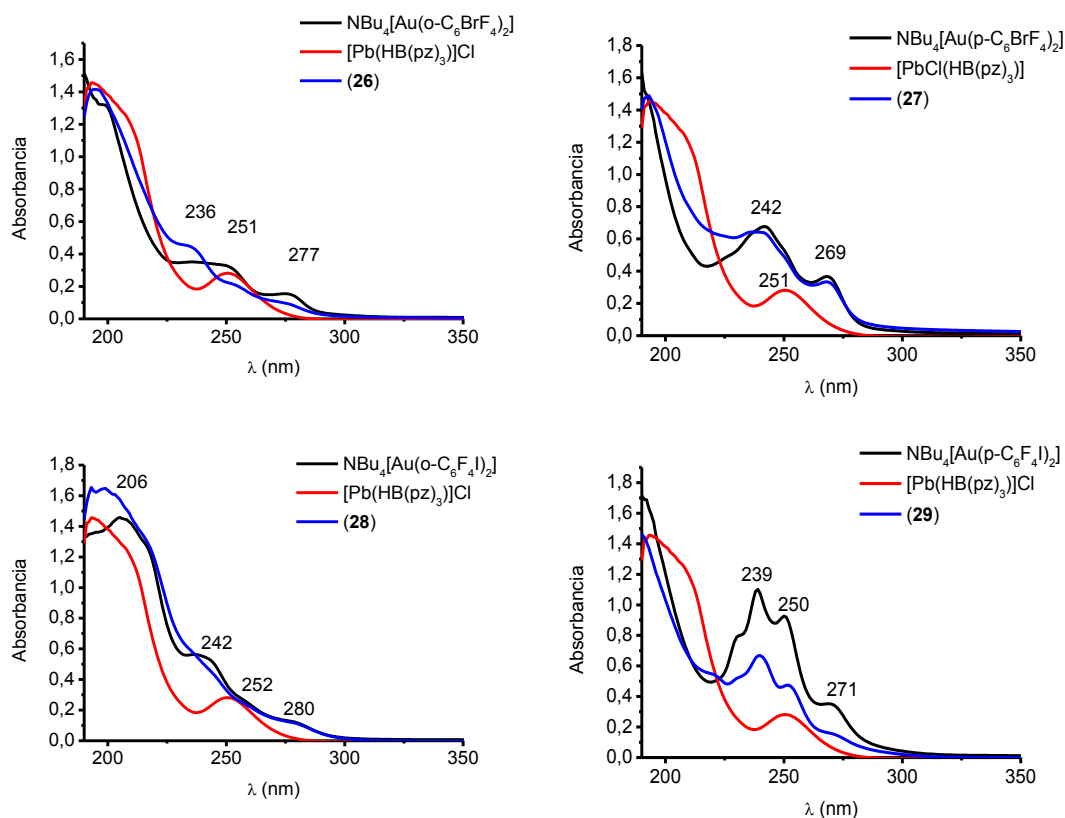


Figura 3.32. Espectros de absorción de los derivados **26-29** y sus precursores en disolución de acetonitrilo.

A continuación, tal y como se aprecia en la figura 3.33, se han registrado los espectros de absorción en estado sólido mostrando, todos ellos, una banda ancha en torno a 255 nm que se asigna, basándonos en los cálculos TD-DFT explicados más adelante, a transiciones entre fragmentos de oro unidos mediante interacciones

aurofilicas; mientras que los hombros que aparecen a menores energías podrían estar relacionados con transferencias de carga entre los fragmentos de oro y plomo, ya que no aparecen en los espectros de los precursores.

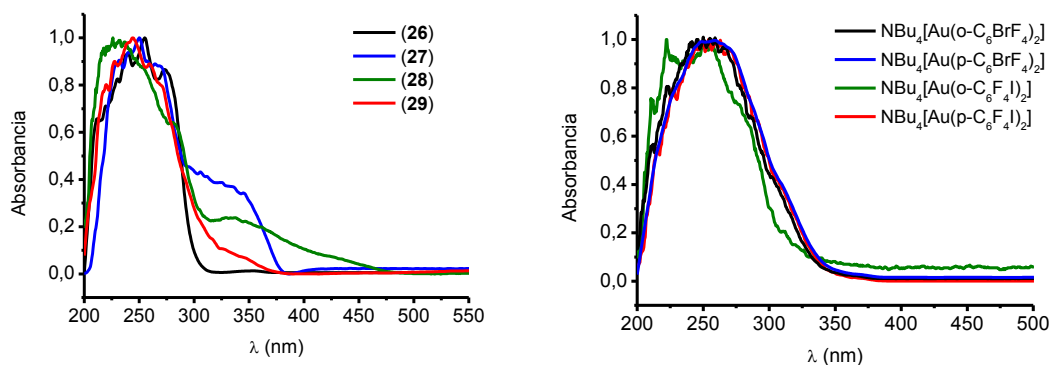


Figura 3.33. Espectros de absorción de los derivados **26-29** (izquierda) y de sus precursores de oro(I) en estado sólido.

Del mismo modo, ninguno de ellos presenta luminiscencia en disolución. No obstante, los valores de conductividad molar, son valores intermedios entre compuestos neutros y electrolitos uni-univalentes (tabla 3.11), lo que puede ser debido a un equilibrio en el que los complejos están parcialmente disociados.

Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)			
26	27	28	29
33	33	34	33

Tabla 3.11. Conductividades molares de los complejos **26-29**, en disolución de acetonitrilo a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M.

En estado sólido a temperatura ambiente (298 K), todos los compuestos exhiben luminiscencia, excepto el complejo cuyo grupo perhalofenilo posee un átomo de yodo en posición *para*, $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**29**). Todos ellos presentan perfiles diferentes, lo que parece indicar que el grupo perhalofenilo juega un papel destacado en el proceso de emisión.

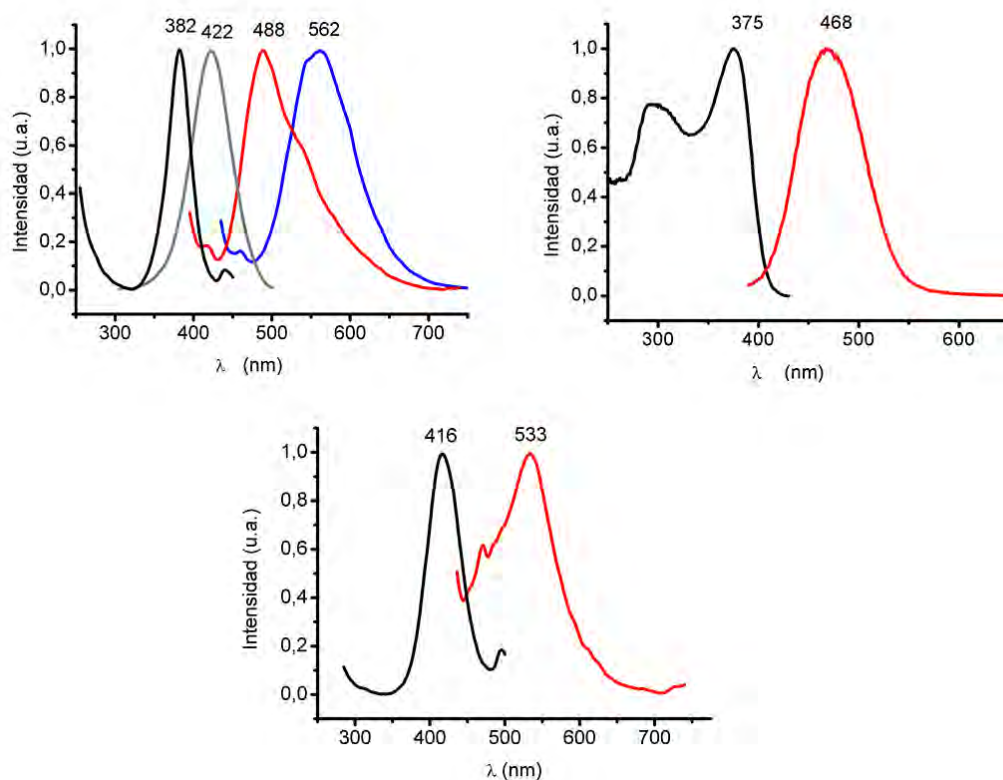


Figura 3.34. Espectros de excitación (negro y gris) y emisión (rojo y azul) de los derivados **26** (arriba, izq.), **27** (arriba, dcha.) y **28** (abajo) en estado sólido a temperatura ambiente.

Por un lado, como se muestra en la figura 3.34 y la tabla 3.12, el espectro de emisión del complejo $[\text{AuPb}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**26**) presenta dos bandas a 488 (exc. 382 nm) y 562 nm (exc. 422 nm). Es importante mencionar que ambas emisiones dan lugar a distintos espectros de excitación, lo que indica que los estados excitados responsables de la emisión son independientes. La existencia de estos dos estados puede estar relacionada con la presencia de dos interacciones intermetálicas en la molécula, $\text{Au(I)}\cdots\text{Au(I)}$ y $\text{Au(I)}\cdots\text{Pb(II)}$. Sin embargo, cuando el átomo de bromo está en posición *para*, como ocurre en el complejo $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**27**), aparece una única banda de emisión centrada a 468 nm (exc. 375 nm). En este caso, como ya comentamos, la distancia $\text{Au(I)}\cdots\text{Pb(II)}$ es considerablemente más larga (3.6237(6) Å) que en el resto de complejos caracterizados estructuralmente (**23-25**), cuyas distancias intermetálicas están entre 3.2778(4) y 3.0494(4) Å, si bien, las interacciones aurofílicas de 3.38 Å probablemente son las responsables de la emisión en este complejo. Asimismo, el espectro de emisión del complejo $[\text{AuPb}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**28**), muestra una banda poco intensa a 533 nm (exc. 416 nm). Parece ser que en el caso de los complejos con halógenos pesados en los grupos perhalofenilo o no muestran, o su luminiscencia es

débil, lo que podría deberse a procesos de desactivación por efecto del átomo pesado (I).^[55]

Al descender la temperatura a 77 K, los cuatro compuestos muestran luminiscencia en estado sólido. Como se puede ver en la figura 3.35 y tabla 3.12, los dos complejos sustituidos en posición *orto* exhiben dos bandas de emisión independientes. El complejo **26** muestra el mismo patrón a 77 K que a temperatura ambiente, sin embargo, el espectro de emisión del derivado con un átomo de yodo en posición *orto* (**28**), presenta una nueva banda de mayor energía centrada a 471 nm (exc. 370), además de la banda que ya aparecía a temperatura ambiente, y que se desplaza ligeramente hacia el azul al bajar la temperatura, encontrándose a 515 nm (exc. 414 nm).

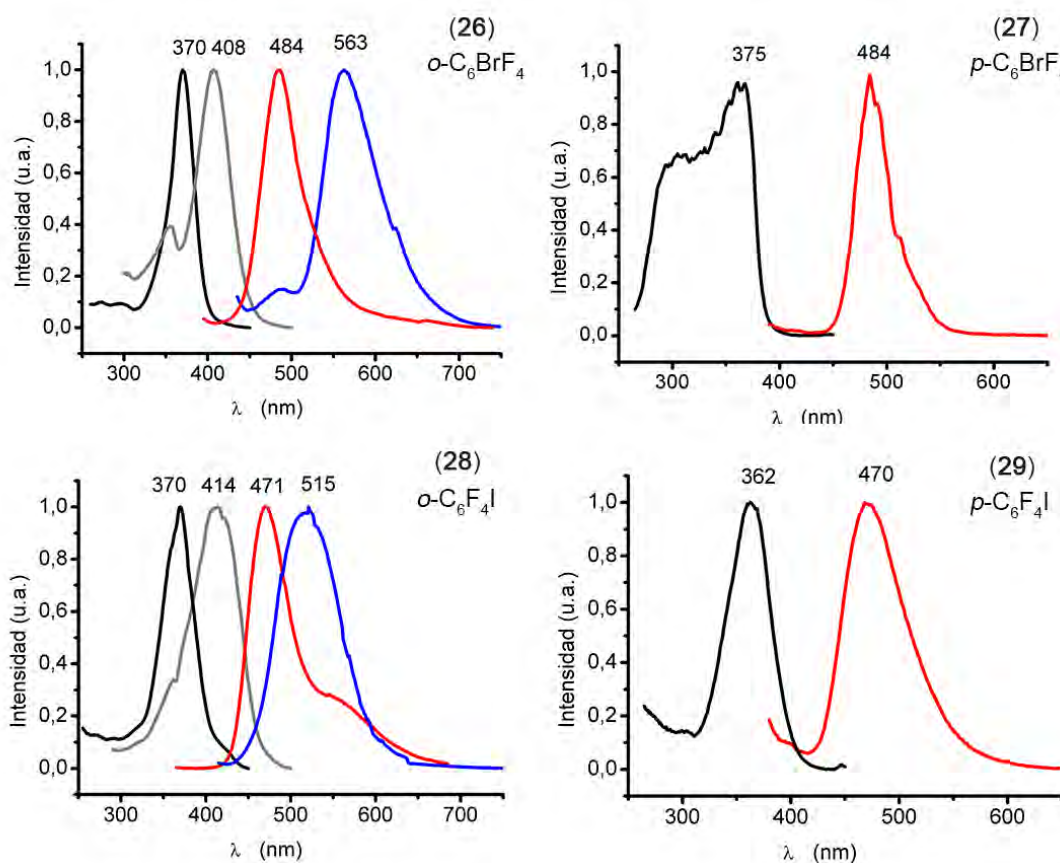


Figura 3.35. Espectros de excitación (negro y gris) y emisión (rojo y azul) de los derivados **26** (arriba, izq.), **27** (arriba, dcha.), **28** (abajo, izq) y **29** (abajo, dcha.) en estado sólido a 77 K.

El hecho de obtener dos bandas de emisión completamente independientes para los derivados que poseen un átomo de bromo o yodo en posición *orto* (**26** y **28**) nos sugiere la existencia de dos estados excitados distintos, probablemente debidos a la formación de interacciones metálicas Au(I)···Au(I) y Au(I)···Pb(II), que están favorecidas por la presencia de átomos de Br o I en posición *orto* (figura 3.36).

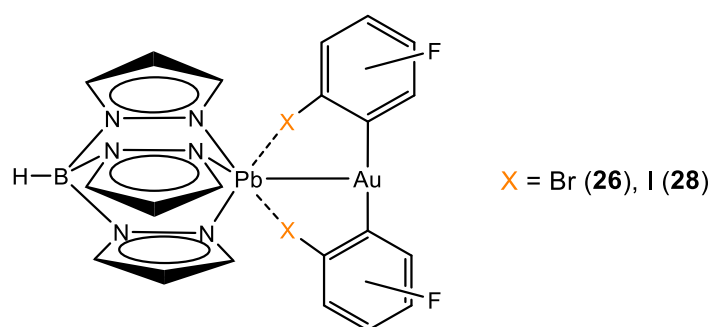


Figura 3.36. Representación esquemática de la estructura propuesta para los complejos $[\text{AuPb}(o\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**26**) y $[\text{AuPb}(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**28**).

Sin embargo, cuando el perhalofenilo unido al átomo de oro, posee un átomo de bromo o yodo en posición *para*, el espectro de emisión, a baja temperatura, en ambos casos, muestra una única banda. Así, el derivado $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**27**) exhibe un máximo de emisión a 485 nm (exc. 375 nm), ligeramente desplazado a menores energías con respecto al observado a temperatura ambiente (468 nm). Este hecho puede ser explicado asumiendo que son los orbitales originados por la interacción aurofílica, como se ha comentado anteriormente, desde los cuales se produce la emisión. Así, un enfriamiento provoca una contracción de la molécula y, por tanto, un acercamiento entre los centros metálicos, lo que modifica la energía relativa de los orbitales generados en la interacción reduciendo la energía entre los orbitales frontera.^[56] Por último, el complejo $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I})_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**29**), que no es luminiscente a temperatura ambiente, al descender la temperatura presenta una banda de emisión a 470 nm (exc. 362 nm). Este hecho se debe, probablemente, a un acercamiento entre los centros de oro al bajar la temperatura.

Por otra parte, los derivados **26** y **28** muestran tiempos de vida para la banda más energética en el rango de los microsegundos, de $\tau_1 = 3.41$ (43%) y $\tau_2 = 4.434$ μs (57%) (**26**); $\tau_1 = 0.541$ (39%) y $\tau_2 = 1.58$ μs (61%) (**28**); y los tiempos de vida de la banda de menor energía presentan valores de $\tau_1 = 0.400$ (23%) y $\tau_2 = 1.727$ μs (77%) (**26**) y $\tau_1 =$

1.532 (37%) y $\tau_2 = 3.249 \mu\text{s}$ (63%) (**28**). De la misma forma, los compuestos cuyo grupo perhalofenilo está sustituido en posición *para*, **27** y **29**, se ajustan a un decaimiento biexponencial, con valores muy similares y, también, en el rango de microsegundos ($\tau_1 = 0.163$ (32%), $\tau_2 = 1.044 \mu\text{s}$ (68%) (**27**) y $\tau_1 = 0.379$ (21%), $\tau_2 = 1.101 \mu\text{s}$ (79%) (**29**)). Estos valores parecen indicar que se trata de procesos fosforescentes en todos los casos.

Finalmente, con estos resultados, podemos concluir que cuando los átomos de bromo o yodo se encuentran en posición *orto*, hay dos estados excitados independientes, originados por las interacciones metálicas Au(I)···Au(I) y Au(I)···Pb(II), ya que se forman contactos Pb(II)···X que provocan el acercamiento de los centros de oro y de plomo. Mientras que, cuando se encuentran en posición *para*, la distancia oro-plomo es mucho mayor, siendo las responsables de la emisión las interacciones aurofílicas. Además, observamos que es la posición del sustituyente empleado en el arilo, la que influye, fundamentalmente, en la estructura molecular y en sus propiedades ópticas, no tanto el tipo de halógeno (Br o I).

Compuesto	UV-Vis ($\epsilon[M^{-1}\cdot cm^{-1}]$)	Emisión [nm] (λ_{exc})		τ (μs) (RT)
		RT	77 K	
23	246 (19433) 258 (11826)	396 (280)	398 (280)	0.202
24	248 (9752) 258 (4901)	468 (370)	473 (370)	0.306
25	251 (16262) 296 (5392)	480 (370)	480 (370)	0.355
26	236 (912) 251 (462) 277 (186)	488 (382) 562 (422)	484 (370) 563 (408)	3.415; 0.433 0.400; 1.727
27	242 (1247) 269 (650)	468 (375)	485 (375)	0.163; 1.044
28	242 (992) 252 (620) 280 (230)	533 (416)	471 (370) 515 (414)	0.541; 1.582* 1.532; 3.249*
29	239 (1281) 250 (898) 271 (295)	-	470 (362)	0.379; 1.101*

Tabla 3.12. Tabla resumen de las propiedades ópticas de los derivados **23 - 29**. *Tiempo de vida registrado a 77 K.

3.2.5 Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas.

Para poder comprender mejor la naturaleza de las absorciones y las emisiones de estos derivados, se ha llevado a cabo un estudio teórico a nivel DFT (*Density Funtional Theory*) y TD-DFT (*Time Dependent-Density Funtional Theory*). Los cálculos puntuales de energía DFT dan como resultado la estructura electrónica de modelos teóricos de manera que nos permite conocer el carácter de los orbitales frontera. Estos orbitales son los que aparecen involucrados en las transiciones responsables de las propiedades fotoluminiscentes. De esta forma, mediante los cálculos TD-DFT se puede evaluar el grado de implicación de estos orbitales frontera en cada una de las transiciones.

El estudio se ha realizado sobre los modelos **23a**, **24a**, **25a** y **27a**, contruidos a partir de las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos X (ver figura 3.37). Estos modelos teóricos representan una aproximación a los compuestos **23-25** y **27** en estado sólido. Así, es importante mencionar que en el caso del derivado [AuPb(*p*-C₆BrF₄)₂{HB(*pz*)₃}] (**27**), el modelo muestra interacciones Au···Au formando unidades tetranucleares Au₂Pb₂, ya que, en este caso, la emisión podía deberse a interacciones aurofílicas, como se ha comentado en el apartado anterior.

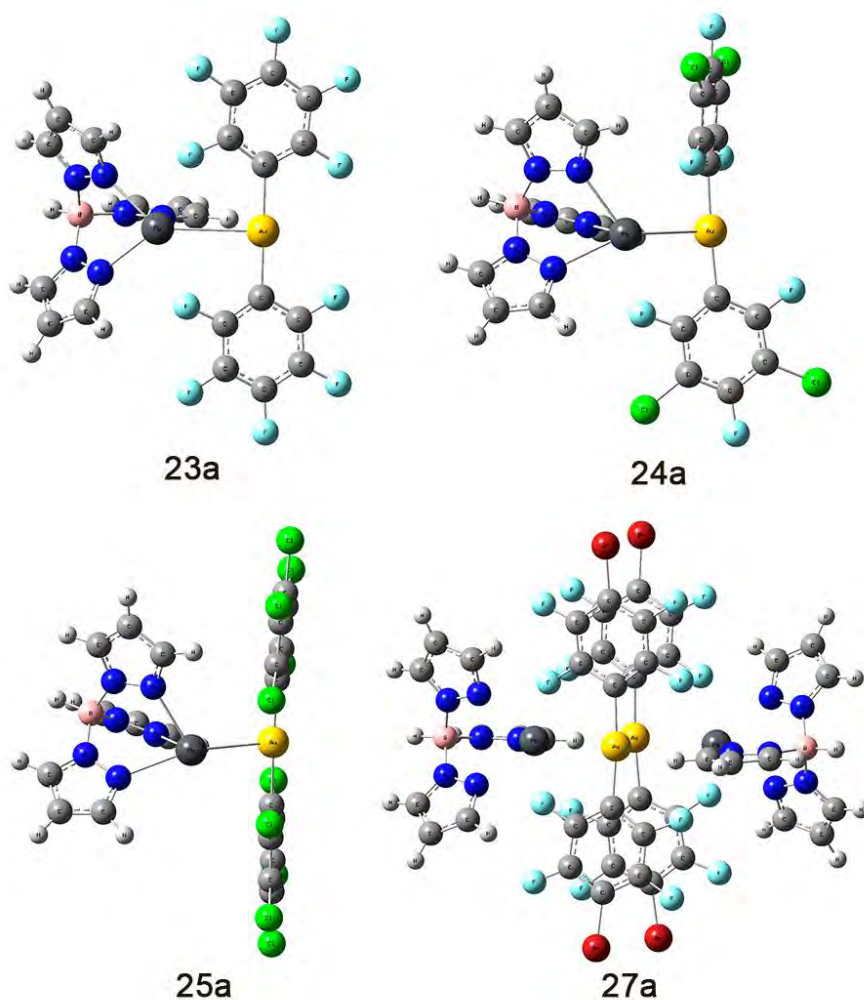


Figura 3.37. Modelos teóricos de los derivados $[\text{AuPbR}_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**23**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**24**), C_6Cl_5^- (**25**) y $p\text{-C}_6\text{BrF}_4$ (**27**)).

Así, el análisis de los orbitales frontera para el modelo **23a**, según se aprecia en la figura 3.38, nos indica que los orbitales ocupados de mayor energía están centrados mayoritariamente en el grupo pentafluorofenilo con cierta contribución del átomo de oro, que es más acusada (45%) para el HOMO-2; mientras que los orbitales vacíos de menor energía muestran una contribución mayoritaria en el ligando $[\text{HB}(\text{pz})_3]$, con algo de contribución del átomo plomo, sobre todo en el orbital LUMO, donde es mayoritario (49%), tal y como nos indica el análisis de población (tabla 3.13).

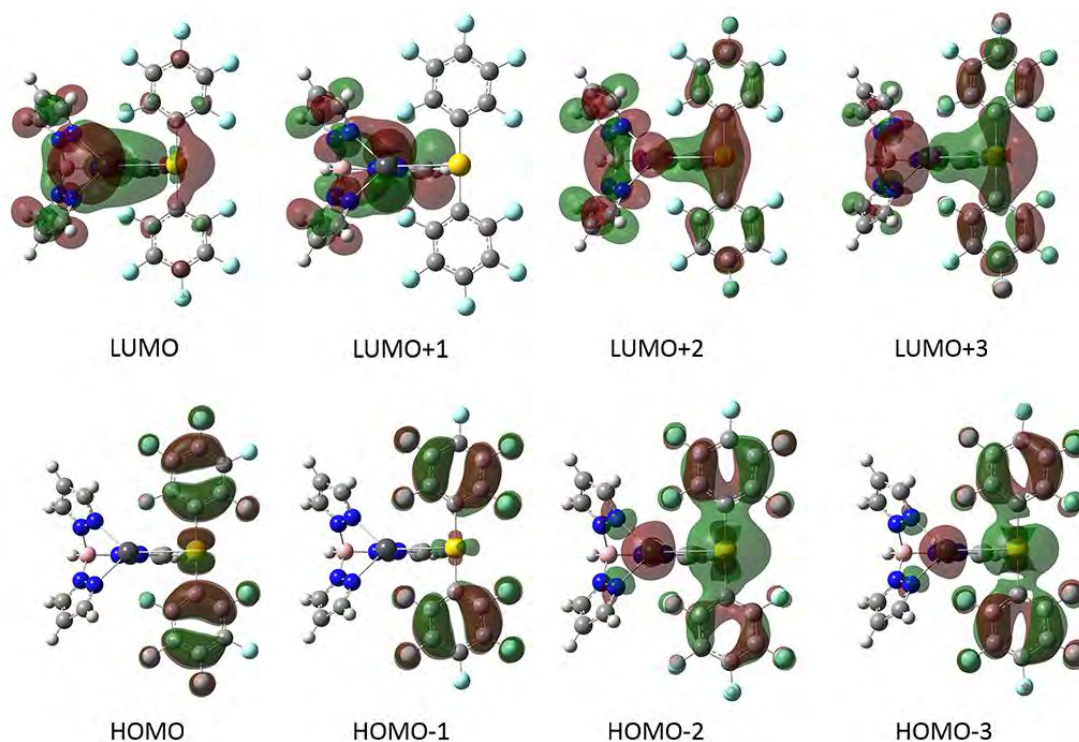


Figura 3.38. Orbitales moleculares frontera para el sistema modelo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23a**).

Modelo	Orbital	Au	Pb	$[\text{HB}(\text{pz})_3]$	C_6F_5
23a	LUMO(+3)	19	22	15	44
	LUMO(+2)	13	10	56	20
	LUMO(+1)	0	10	90	0
	LUMO	10	49	35	6
	HOMO	17	0	0	83
	HOMO(-1)	2	1	0	97
	HOMO(-2)	45	7	5	43
	HOMO(-3)	23	3	3	71

Tabla 3.13. Análisis de población para el modelo teórico $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23a**).

Contribución (%) de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados del sistema.

El modelo **24a** presenta características similares, pero en este caso hay una mayor participación del ligando 3,5-diclorotrifluorofenilo ya que los orbitales ocupados de mayor energía están localizados casi totalmente en dicho ligando con una contribución mínima del átomo de oro, excepto en el orbital HOMO-4, en el que la contribución del átomo de oro es mayoritaria (70%); mientras, los orbitales vacíos de menor energía están localizados en el fragmento $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$, siendo la contribución del átomo de plomo

mayoritaria en los orbitales LUMO y LUMO+1 (62% y 57%, respectivamente) (ver figura 3.39 y tabla 3.14).

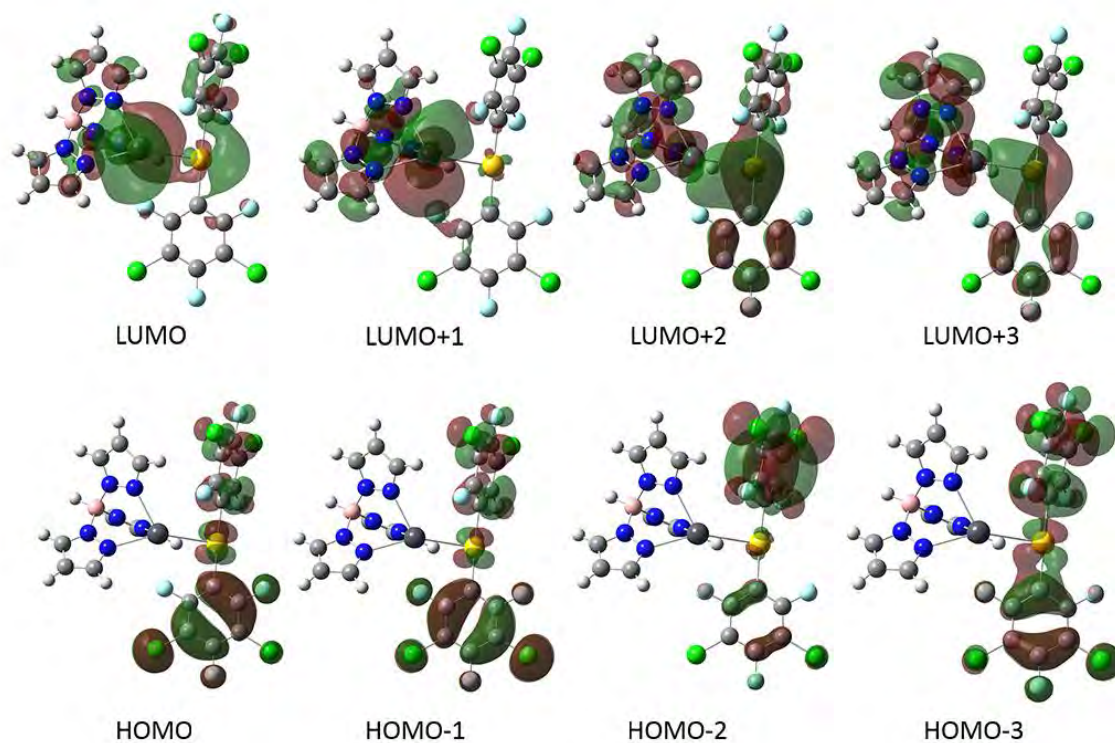


Figura 3.39. Orbitales moleculares frontera para el sistema modelo $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24a**).

Modelo	Orbital	Au	Pb	$[\text{HB}(\text{pz})_3]$	$\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_5$
24a	LUMO(+6)	2	4	2	92
	LUMO(+5)	18	10	4	69
	LUMO(+3)	12	11	56	22
	LUMO(+2)	25	14	36	26
	LUMO(+1)	1	57	39	3
	LUMO	15	62	16	8
	HOMO	8	0	0	92
	HOMO(-1)	4	0	0	96
	HOMO(-2)	1	0	0	99
	HOMO(-3)	7	0	0	92
HOMO(-4)	70	9	9	12	

Tabla 3.14. Análisis de población para el modelo teórico $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24a**). Contribución (%) de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados del sistema.

De nuevo, como se puede ver en la figura 3.40, en el modelo **25a** los orbitales ocupados de mayor energía están localizados principalmente en el ligando pentaclorofenilo, con cierta contribución del átomo de oro, la cual es más evidente (32%) en el orbital HOMO-1 (ver figura 3.40 y tabla 3.15). Por otro lado, los orbitales LUMO y LUMO+1 están localizados de forma mayoritaria en el átomo de plomo (47 y 72%, respectivamente) con una ligera contribución del ligando [HB(pz)₃].

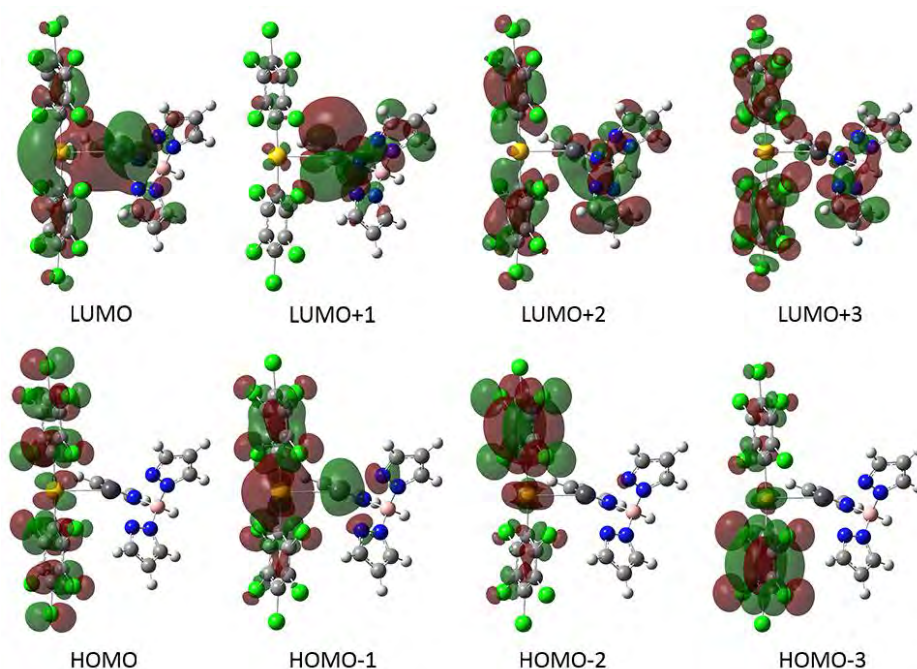


Figura 3.40. Orbitales moleculares frontera para el sistema modelo [AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (**25a**).

Modelo	Orbital	Au	Pb	[HB(pz) ₃]	C ₆ Cl ₅
25a	LUMO(+2)	11	11	8	71
	LUMO(+1)	2	72	21	5
	LUMO	19	47	11	23
	HOMO	11	0	0	89
	HOMO(-1)	32	4	3	61
	HOMO(-2)	14	2	1	83
	HOMO(-3)	19	1	1	78
	HOMO(-4)	3	1	1	96

Tabla 3.15. Análisis de población para el modelo teórico [AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (**25a**). Contribución (%) de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados del sistema.

Finalmente, en el caso del modelo **27a**, que tiene en cuenta las interacciones aurofílicas observadas experimentalmente, los orbitales ocupados de mayor energía se centran en el fragmento $[\text{Au}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2]$, como muestran la figura 3.41 y la tabla 3.16. A diferencia del resto, en este caso, el orbital LUMO también se localiza principalmente en el fragmento aurato con una contribución mínima del átomo de plomo, lo que nos indica que las interacciones aurofílicas tienen un papel importante en la luminiscencia del derivado $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**27**).

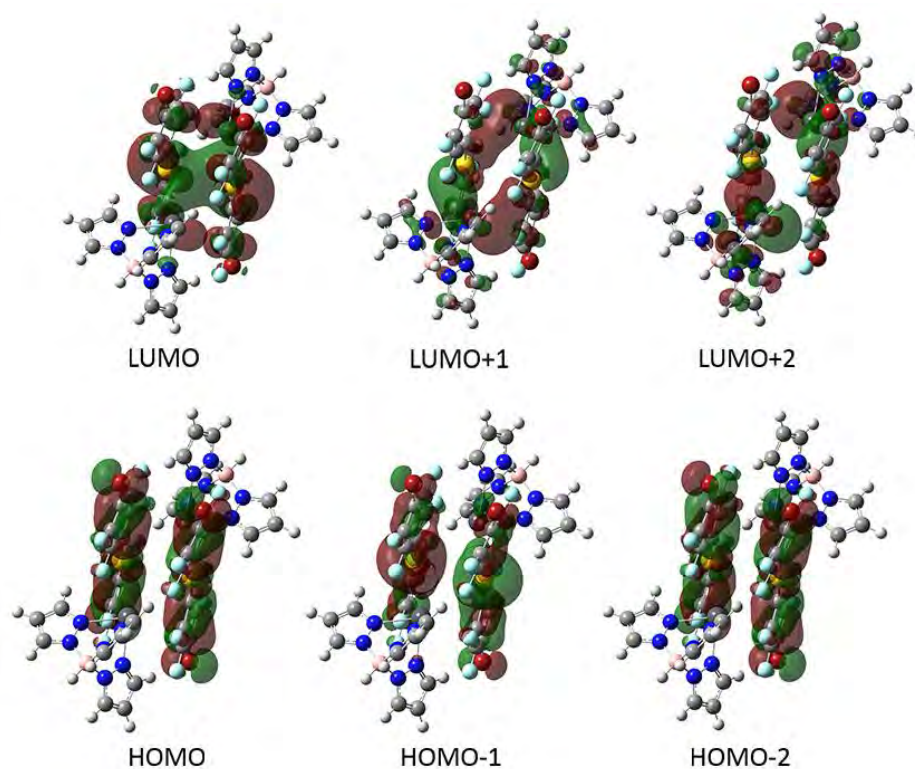


Figura 3.41. Orbitales moleculares frontera para el sistema modelo $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]_2$ (**27a**).

Orbital	Au1	Au2	Pb1	Pb2	$[\text{HB}(\text{pz})_3]_1$	$[\text{HB}(\text{pz})_3]_2$	$p\text{-C}_6\text{BrF}_4_1$	$p\text{-C}_6\text{BrF}_4_2$
LUMO(+2)	6	6	23	23	14	14	7	7
LUMO(+1)	11	11	24	24	8	8	7	7
LUMO	13	13	8	8	2	2	27	27
HOMO	7	7	0	0	0	0	43	43
HOMO(-1)	27	27	1	1	1	1	22	22
HOMO(-2)	8	8	0	0	0	0	42	42

Tabla 3.16. Análisis de población para el modelo teórico $[\text{AuPb}(p\text{-C}_6\text{BrF}_4)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**27a**). Contribución (%) de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados del sistema.

Por lo tanto, podemos concluir que el cambio del grupo perhalofenilo afecta tanto a la disposición estructural, como a la estructura electrónica de la molécula, como se observa en los análisis de población descritos.

Por otro lado, mediante los cálculos TD-DFT podemos evaluar el grado de implicación de estos orbitales frontera en cada una de las transiciones electrónicas, para lo cual en todos los casos hemos analizado las quince primeras excitaciones singlete permitidas. Además, este análisis nos permite representar el espectro UV-Visible teórico y así compararlo con el obtenido experimentalmente en estado sólido.

En la figura 3.42, se comparan el espectro obtenido mediante el cálculo de las quince primeras excitaciones teóricas singlete y el espectro de absorción experimental del derivado $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**) en estado sólido a temperatura ambiente. La coincidencia de ambos espectros es significativa. En el espectro UV-Visible teórico se ven involucradas transiciones en un rango entre 238 y 304 nm, de las cuales, las tres con una mayor fuerza de oscilador aparecen a 243, 259 y 286 nm (ver tabla 3.17). Todas ellas se originan desde los orbitales HOMO, HOMO-2 y HOMO-3, centrados en el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y se dirigen por un lado, al orbital LUMO que está centrado principalmente en el fragmento $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$, con una contribución mayoritaria del metal, Pb, y a los orbitales LUMO+2 y +3, en los que hay una mayor participación de los ligandos $\{\text{HB}(\text{pz})_3\}$ y (C_6F_5) , respectivamente, como nos indica el análisis de población (tabla 3.13). Así, los cálculos sugieren que las absorciones encontradas experimentalmente son debidas a transiciones de transferencia de carga ligando-ligando (LLCT) $(\text{C}_6\text{F}_5\text{-HB}(\text{pz})_3)$ y a transferencias de carga desde el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ al fragmento $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (MLM'L'CT). Por otro lado, el máximo de excitación para este complejo se encuentra a 280 nm, como hemos mencionado en el apartado anterior, pudiéndolo relacionar con la transición teórica a 286 nm, lo que nos permite confirmar que la emisión es debida a un proceso fluorescente y que se debe a una transición entre los orbitales HOMO-2 y LUMO que involucran una transferencia de carga entre los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$.

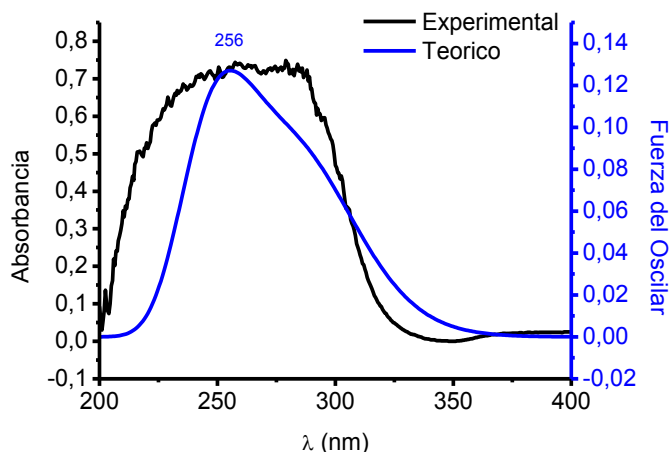


Figura 3.42. Espectro experimental de absorción del complejo **23** en estado sólido (negro) y espectro teórico del modelo **23a** (azul).

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_1$	304.40	0.0426	HOMO \rightarrow LUMO (97.0)
$S_0 \rightarrow S_2$	286.02	0.0967	HOMO(-3) \rightarrow LUMO (32.4) HOMO(-2) \rightarrow LUMO (62.7)
$S_0 \rightarrow S_3$	279.88	0.0128	HOMO(-1) \rightarrow LUMO (95.4)
$S_0 \rightarrow S_8$	259.02	0.1253	HOMO \rightarrow LUMO(+2) (93.0)
$S_0 \rightarrow S_{13}$	247.49	0.0171	HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+2) (25.7) HOMO(-1) \rightarrow LUMO(+2) (10.5) HOMO \rightarrow LUMO(+3) (25.9)
$S_0 \rightarrow S_{14}$	243.33	0.0973	HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+2) (18.1) HOMO \rightarrow LUMO(+3) (54.6)

Tabla 3.17. Excitaciones teóricas singlete para el modelo **23a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Por otro lado, el perfil obtenido teóricamente para el modelo **24a** concuerda bien con el espectro de absorción recogido experimentalmente en estado sólido del derivado $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**24**), como se aprecia en la figura 3.43. Así, el espectro experimental muestra dos bandas con máximos a 256 y 311 nm, mientras que el teórico muestra una absorción con un hombro a 280 y 254 nm, respectivamente. La banda de mayor energía experimental se puede relacionar con las transiciones teóricas que aparecen en un rango entre 249 y 292 nm, siendo la de mayor fuerza del oscilador la excitación teórica a 281 nm correspondiente a la transición HOMO(-4)-LUMO, que involucra una transición de transferencia de carga metal-metal (MM'CT), desde el átomo de oro al átomo de plomo con una cierta contribución de los ligandos; mientras,

la banda de menor energía corresponde a una transición desde el orbital HOMO centrado principalmente en el ligando 3,5-diclorotrifluorofenilo con una contribución pequeña del átomo de oro, hasta el orbital LUMO, centrado en el átomo de plomo (MLMCT). Como se ha comentado en el apartado anterior, el tiempo de vida del derivado **24** está en el rango de microsegundos y, además, el máximo de excitación a 370 nm, obtenido experimentalmente en estado sólido está alejado de las longitudes de onda recogidas en el espectro de absorción. Por esta razón se ha llevado a cabo el cálculo TD-DFT sobre el primer estado excitado triplete, obteniéndose una energía para éste de 355 nm, valor muy cercano al obtenido experimentalmente. Así, las transiciones involucradas en el primer estado excitado triplete se originan desde los orbitales HOMO-2 y HOMO-3, centrados principalmente en el ligando 3,5-diclorotrifluorofenil con una mínima participación del centro de oro y, se dirigen, por un lado, a los orbitales LUMO+5 y LUMO+6, en los que hay una mayor participación del anillo 3,5-diclorotrifluorofenilo y, por otro lado al orbital LUMO, centrado en el fragmento $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ con una contribución mayoritaria del metal (62%). Por lo tanto, podemos decir que la emisión de este complejo es debida a una mezcla de transiciones intraligando $^3(\text{IL})$ y una transferencia de carga entre el fragmento de oro $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]$ y el de plomo $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ $^3(\text{MLM}'\text{L}'\text{CT})$.

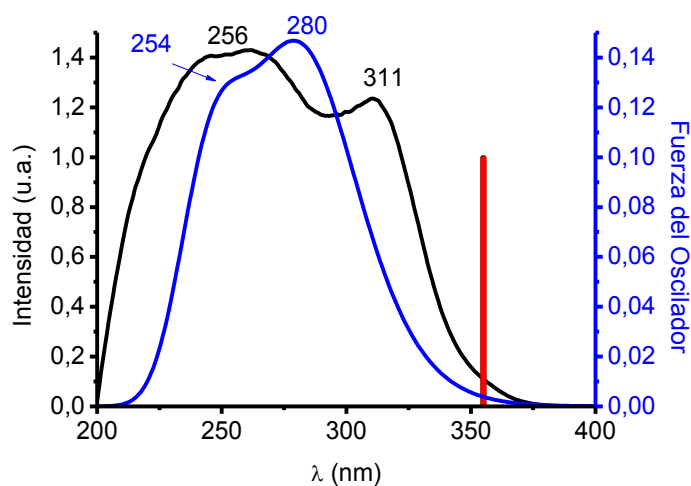


Figura 3.43. Espectro experimental de absorción del complejo **24** en estado sólido (negro) y espectro teórico del modelo **24a** (azul). La barra roja representa la transición singlete-triplete de menor energía.

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_1$	309.2	0.0182	HOMO \rightarrow LUMO (85.4)
$S_0 \rightarrow S_4$	291.6	0.0393	HOMO(-3) \rightarrow LUMO (96.5)
$S_0 \rightarrow S_5$	281.3	0.1462	HOMO(-4) \rightarrow LUMO (93.5)
$S_0 \rightarrow S_{10}$	257.4	0.0141	HOMO(-4) \rightarrow LUMO(+1) (83.6) HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+1) (12.1)
$S_0 \rightarrow S_{11}$	256.4	0.0107	HOMO(-1) \rightarrow LUMO(+2) (21.9) HOMO \rightarrow LUMO(+2) (24.9) HOMO \rightarrow LUMO(+7) (11.4)
$S_0 \rightarrow S_{13}$	249.29	0.0176	HOMO(-6) \rightarrow LUMO (79.3)
$S_0 \rightarrow T_1$	355,31		HOMO(-2) \rightarrow LUMO(+6) (24.8) HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+5) (11.4) HOMO(-3) \rightarrow LUMO (8.9)

Tabla 3.18. Excitaciones teóricas singlete y triplete para el modelo **24a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Por otra parte, como hemos comentado anteriormente, el espectro de absorción registrado en estado sólido para el derivado $[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**25**) exhibe dos bandas a 262 y 314 nm, y un hombro a 396 nm; mientras, en el espectro calculado teóricamente, aparecen también dos bandas cuyas transiciones más intensas (ver figura 3.44) se atribuyen a transiciones intraligando (IL) (pentaclorofenilo) perturbadas por el centro de oro(I) y a una transferencia de carga entre los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ involucrando a los orbitales HOMO, HOMO-2, HOMO-3 y LUMO+2, para la banda más energética y, a los orbitales HOMO, HOMO-1 y LUMO para la de menor energía, respectivamente (tabla 3.19). Si bien, no hay evidencia de la banda a 396 nm, lo que nos sugiere que dicho hombro proviene de una transición prohibida, al no encontrarse ninguna transición a dicha energía en el espectro teórico que sólo incluye transiciones singlete-singlete. Así, llevamos a cabo el cálculo de la excitación singlete-triplete obteniendo una transición a 394 nm (exp. 396 nm). Estos resultados parecen confirmar la naturaleza fosforescente de la emisión, en la que participan principalmente los orbitales HOMO, localizado en el fragmento de oro y LUMO, el cual se localiza principalmente en el átomo de plomo. Por lo tanto, podemos concluir que la emisión, en estos complejos, es debida a transiciones fosforescentes entre el fragmento de oro y el átomo de plomo ³(MLM'CT).

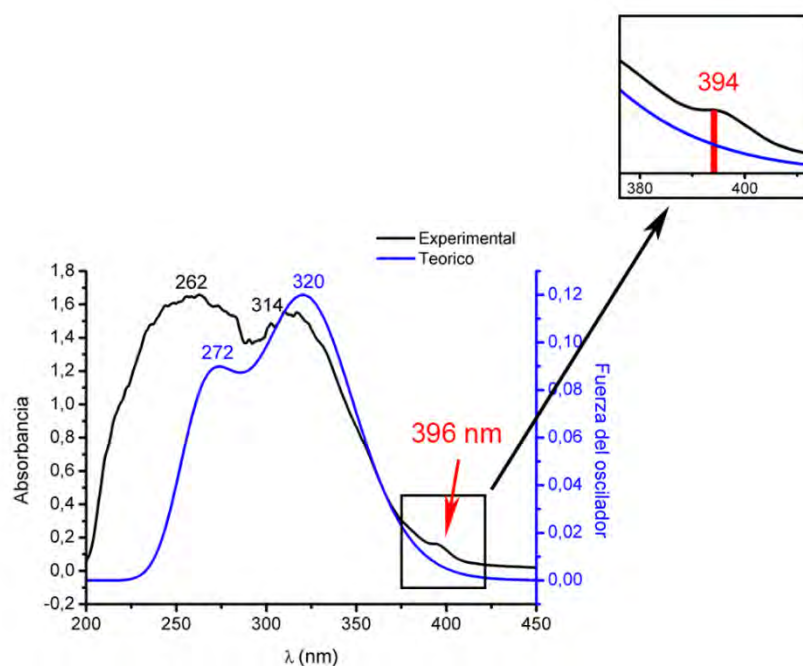


Figura 3.44. Espectro experimental de absorción del complejo **25** en estado sólido y espectro teórico del modelo **25a**. La barra roja representa la transición singlete-triplete de menor energía.

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_1$	330.7	0.1205	HOMO \rightarrow LUMO (97.3)
$S_0 \rightarrow S_2$	320.2	0.1211	HOMO(-1) \rightarrow LUMO (75.5)
$S_0 \rightarrow S_3$	312.2	0.0145	HOMO(-2) \rightarrow LUMO (83.8)
$S_0 \rightarrow S_7$	292.3	0.0284	HOMO(-4) \rightarrow LUMO (94.1)
$S_0 \rightarrow S_{11}$	271.3	0.0174	HOMO(-5) \rightarrow LUMO (78.3)
$S_0 \rightarrow S_{12}$	268.95	0.0735	HOMO \rightarrow LUMO(+2) (40.5)
$S_0 \rightarrow S_{14}$	265.6	0.0779	HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+2) (20.0) HOMO(-2) \rightarrow LUMO(+2) (38.6)
$S_0 \rightarrow T_1$	394.13		HOMO \rightarrow LUMO (40.01)

Tabla 3.19. Excitaciones teóricas singlete y triplete para el modelo **25a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Finalmente, como se aprecia en la figura 3.45, el espectro de absorción experimental en estado sólido para el derivado **27** exhibe una banda a 260 y un hombro a 335 nm. El perfil obtenido teóricamente muestra excitaciones intensas a 278 y 275 nm, que están relacionadas con transiciones en las que participan el orbital HOMO-2, LUMO y LUMO+1, y que se atribuyen a transiciones entre los fragmentos de oro, unidos mediante interacciones aurofilicas y, en menor medida, a transferencias de carga entre los fragmentos de oro y plomo.

Del mismo modo, según acabamos de exponer en el apartado anterior, las medidas de luminiscencia en estado sólido del precursor muestran una emisión a 468 nm tras una excitación a 375 nm y cuyo tiempo de vida podría indicar una emisión fosforescente, es decir desde el estado triplete de menor energía. Por tanto, realizamos cálculos TD-DFT de la primera excitación triplete, obteniendo un valor de energía de 361 nm (exp. 375 nm), valor muy cercano al obtenido experimentalmente. Así, el análisis de los orbitales involucrados en el proceso de emisión (figura 3.41) indica que la transición responsable involucra fundamentalmente a los orbitales HOMO y LUMO localizados principalmente en los fragmentos aurato, sugiriendo una transferencia de carga entre los mismos, siendo mínima la participación del fragmento de plomo, a diferencia de los casos anteriores.

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_3$	285,15	0,1247	HOMO(-1) \rightarrow LUMO (91.6) HOMO(-1) \rightarrow LUMO(+1) (4.2)
$S_0 \rightarrow S_4$	280,32	0.0826	HOMO(-1) \rightarrow LUMO (+1) (90.8)
$S_0 \rightarrow S_5$	278,91	0.1517	HOMO(-2) \rightarrow LUMO (71.01) HOMO(-2) \rightarrow LUMO (+1) (23.2)
$S_0 \rightarrow S_6$	275,21	0.1937	HOMO(-2) \rightarrow LUMO(+1) (63.8)
$S_0 \rightarrow S_9$	268,14	0.0701	HOMO \rightarrow LUMO(+2) (70.2)
$S_0 \rightarrow T_1$	360.73		HOMO \rightarrow LUMO (38.4)

Tabla 3.20. Excitaciones teóricas singlete y triplete para el modelo **27a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

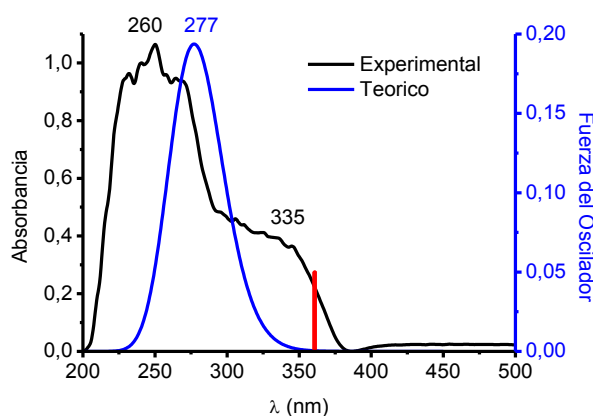


Figura 3.45. Espectro experimental de absorción del complejo **27** en estado sólido y espectro teórico del modelo **27a**.

3.3 Síntesis de derivados heterometálicos de Au(I) y Pb(II) estabilizados con ligandos nitrógeno-dadores.

En este apartado del capítulo, continuamos con la estrategia sintética empleada hasta el momento, si bien, ahora utilizamos como precursor de plomo la sal cloruro de plomo, $PbCl_2$, y como ligandos N-dadores 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina (figura 3.46), ya que es bien conocida la afinidad del plomo por este tipo de ligandos. Además, los cambios en los grupos arilos coordinados a los centros de oro, pueden dar lugar a diferentes disposiciones estructurales, así como a propiedades fotofísicas distintas, como se ha descrito en apartados previos.

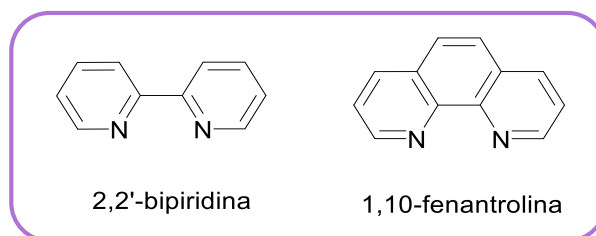


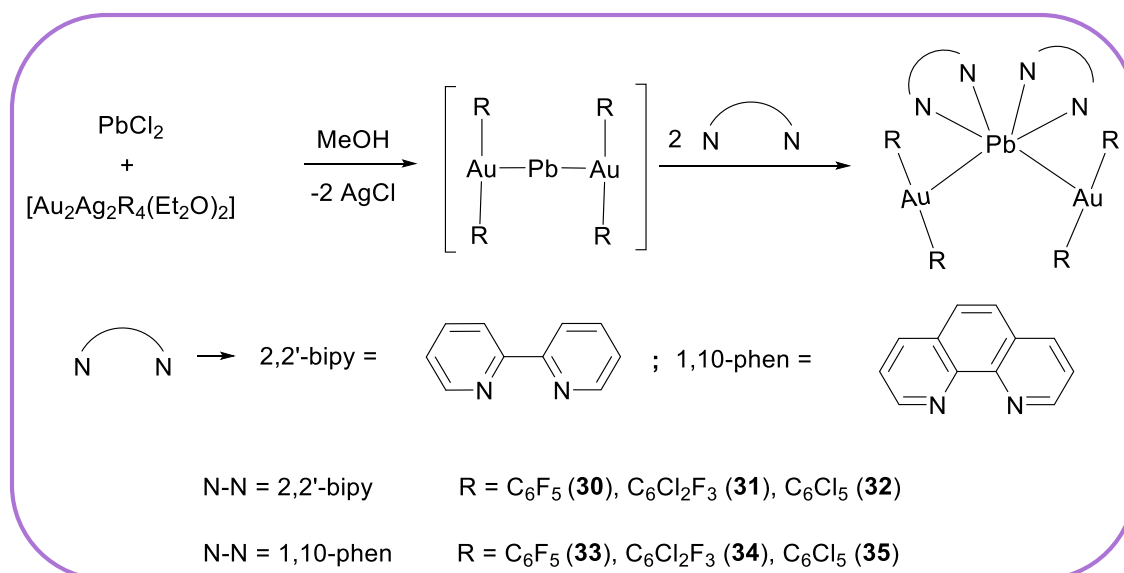
Figura 3.46. Representación de los ligandos N-dadores empleados en esta parte del capítulo: 2,2'-bipiridina (izquierda) y 1,10-fenantrolina (derecha).

Se analizará la influencia de los ligandos nitrogenados en las estructuras moleculares en estado sólido de los complejos heterometálicos, así como las diferentes propiedades fotofísicas a las que dan lugar. Por último, los resultados obtenidos experimentalmente se acompañarán de cálculos teóricos a nivel DFT y TD-DFT, lo que permitirá una interpretación completa de las propiedades fotofísicas de estos derivados.

3.3.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de los derivados de estequiometría $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (30**), $3,5-C_6Cl_2F_3$ (**31**), C_6Cl_5 (**32**) y $L-L = 1,10$ -phen, $R = C_6F_5$ (**33**), $3,5-C_6Cl_2F_3$ (**34**), C_6Cl_5 (**35**)) y $[Pb(Au(C_6F_5)Cl)_2(1,10$ -phen) $]$ (**36**).**

Como en los derivados anteriores, para la síntesis de los complejos con estequiometría $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (**30**), $C_6Cl_2F_3$ (**31**), C_6Cl_5 (**32**) y $L-L = 1,10$ -phen, $R = C_6F_5$ (**33**), $C_6Cl_2F_3$ (**34**), C_6Cl_5 (**35**)) se llevó a cabo una reacción de transmetalación en dos etapas (ver ecuación 3.5). En la primera etapa se añade $PbCl_2$ sobre una suspensión de $[Au_2Ag_2R_4(Et_2O)_2]_n$ ($R = C_6F_5$ (**30** y **33**), $R = C_6Cl_2F_3$ (**31** y **34**), $R = C_6Cl_5$ (**32** y **35**)) en metanol en una proporción molar 1:1, produciéndose la precipitación del $AgCl$, el cual es eliminado por filtración, después de 4 horas en agitación. En la segunda etapa, se añade el ligando nitrogenado ($L-L = 2,2'$ -bipy (**30-32**) o $1,10$ -phen (**33-35**)) en proporción molar 1:2 con respecto al plomo. Tras 1 hora en agitación se evapora a mínimo volumen y se añade *n*-hexano dando lugar a la aparición de sólidos blancos en el caso de los complejos **30**, **31** y **33**, y amarillos para los derivados **34** y **35**; mientras, en el caso del complejo **32** al adicionar $2,2'$ -bipy aparece directamente un precipitado de color amarillo que se aísla por filtración.

Estos compuestos son estables al aire y a la humedad y son solubles en disolventes como diclorometano, acetona, acetonitrilo o metanol, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en *n*-hexano; excepto el derivado $[Pb(Au(C_6Cl_5)_2)_2(2,2'$ -bipy) $]$ (**32**) que es completamente insoluble en cualquier disolvente. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas (ver parte experimental).



Ecuación 3.5. Síntesis de los derivados 30-35.

En los espectros de IR se observan, entre otras, las bandas asociadas a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los ligandos 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina en el rango de $1629\text{-}1585 \text{ cm}^{-1}$.^[41] De igual forma, se observan las señales asociadas a estos grupos en sus espectros de RMN de ^1H en acetona deuterada, que muestran cuatro señales correspondientes a los protones inequivalentes del ligando 2,2'-bipiridina en el rango de 7.81-8.98 ppm y del ligando 1,10-fenantrolina a 7.70-9.29 ppm (tabla 3.21).

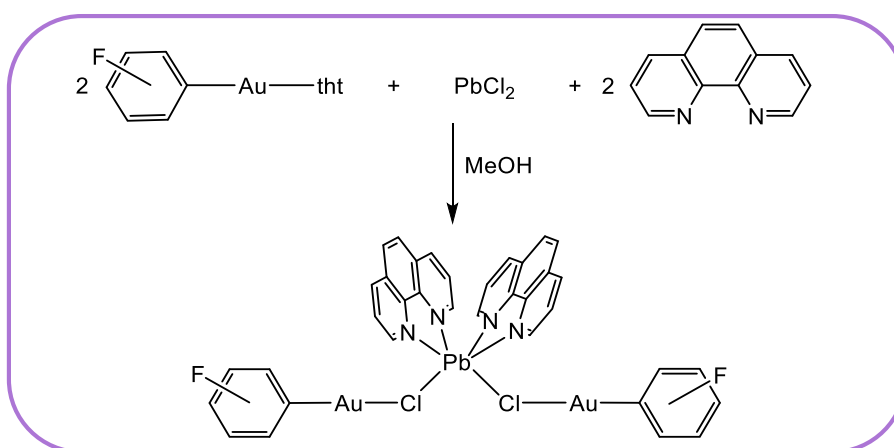
Del mismo modo, en los espectros de RMN de ^{19}F en acetona deuterada de los compuestos **30**, **31**, **33** y **34** se observan las señales propias de cada uno de los tipos de átomos de flúor presentes en los anillos perhalofenilo. Así, los espectros de los derivados con el ligando pentafluorofenilo, **30** y **33**, muestran dos multipletes y un triplete, con integraciones relativas 2:1:2, asociados a los núcleos de ^{19}F en posiciones *orto*, *para* y *meta*, respectivamente, siendo muy semejantes a los valores encontrados en el precursor de oro (ver tablas 3.21 y 3.22). De igual forma, los complejos **31** y **34** con 3,5-diclorotrifluorofenilo muestran dos singletes correspondientes a los átomos de flúor en posición *orto* y *para* y cuya integración relativa es 2:1, respectivamente. En éstos se produce un desplazamiento de las señales de los mismos tipos de átomos de flúor, respecto de los comentados del grupo C_6F_5 , hacia campo más bajo como consecuencia de la disminución de la electronegatividad en el grupo arilo al cambiar los átomos en posición meta por otro halógeno.^[57] Por su parte, la presencia de los grupos C_6Cl_5 en los derivados **32** y **35** se hace evidente en el espectro de infrarrojo, en el que se aprecian las absorciones propias de este grupo unido a Au(I) a 676 (m) y 836 (m) cm^{-1} y 674 (m) y 842 (m) cm^{-1} , respectivamente.

Los valores de conductividad molar medidos en acetona desoxigenada a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M de los compuestos **30-31** y **33-35** confirman su naturaleza iónica (ver tabla 3.21), con valores propios de electrolitos uni-divalentes (1:2).

Debido a la insolubilidad que presenta el derivado **32** no se han podido realizar las medidas de conductividad y de RMN de ^1H .

Finalmente, en los espectros de masas MALDI-TOF(+) de los compuestos **30-35** se distinguen, entre otros, picos atribuibles a fragmentos del tipo $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)(\text{L-L})]^+$ (tabla 3.21); mientras, los espectros de masas MALDI-TOF(-) exhiben los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 531$ (100%) ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**30** y **33**)); 597 (100%) ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**31** y **34**)); 695 (100%) ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**32** y **35**)).

En este punto, merece la pena comentar que, cuando llevamos a cabo la reacción para la obtención del derivado $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**33**), se obtuvieron monocristales amarillos aptos para su estudio mediante difracción de rayos X en las aguas madres procedentes de la filtración de metanol. Al resolver su estructura molecular obtuvimos, de forma inesperada, el complejo de estequiometría $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl})_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**36**). Así, nos propusimos sintetizar el derivado **36** con la estequiometría adecuada. Para ello, llevamos a cabo la reacción entre los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, PbCl_2 y 1,10-fenantrolina en relación molar 2:1:2 en metanol y a temperatura ambiente, obteniéndose un sólido naranja estable a la humedad y al aire, cuya estequiometría coincide con la comentada anteriormente (ecuación 3.6).



Ecuación 3.6. Síntesis del complejo **36**.

En el espectro de IR del complejo $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl})_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**36**) se aprecian, entre otras, las señales correspondientes al grupo pentafluorofenilo unido al centro de oro(I) a 1588 , 947 , 799 cm^{-1} , y al enlace Au-Cl a 364 cm^{-1} . En su espectro de RMN de ^1H , empleando acetona como disolvente, se observan las cuatro señales

correspondientes a los protones del ligando 1,10-fenantrolina. Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F muestra tres señales a -114.6 (m), -163.5 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 18.9$ Hz) y -165.2 ppm (m), correspondientes a los átomos de flúor en posición *orto*, *para* y *meta*, del grupo arilo, respectivamente.

Por último, en el espectro de masas MALDI-TOF(+) se detecta el pico de la unidad $[\text{PbCl}(1,10\text{-phen})]^+$ a $m/z = 422.9$, mientras que en el espectro de masas MALDI-TOF(-) se aprecia el pico correspondiente a la unidad $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]^-$ a $m/z = 762.9$.

Compuestos [Pb(AuR ₂) ₂ (L-L) ₂]	^1H -RMN ^a (δ /ppm)	^{19}F -RMN ^a (δ /ppm)	Masas m/z	$^b_{\Delta m}$
30 R = C ₆ F ₅ L-L = 2,2'-bipy	8.98 [dd, 2H, H ₁] 8.63 [dd, 2H, H ₄] 8.29 [td, 2H, H ₃] 7.81 [td, 2H, H ₂]	-115.73 [m, 2F, F _o] -164.42 [t, 1F, F _p] -165.32 [m, 2F, F _m]	[Pb(Au(C ₆ F ₅) ₂) (2,2'-bipy)] ⁺ 894.8	159
31 R = C ₆ Cl ₂ F ₃ L-L = 2,2'-bipy	8.92 [dd, 2H, H ₁] 8.63 [dd, 2H, H ₄] 8.32 [td, 2H, H ₃] 7.82 [td, 2H, H ₂]	-89.37 [s, 2F, F _o] -121.51 [s, 1F, F _p]	[Pb(Au(C ₆ Cl ₂ F ₃) ₂) (2,2'-bipy)] ⁺ 960.7	153
32 R = C ₆ Cl ₅ L-L = 2,2'-bipy			[Pb(Au(C ₆ Cl ₅) ₂) (2,2'-bipy)] ⁺ 1058.7 ^c	
33 R = C ₆ F ₅ L-L = 1,10-phen	9.13 [dd, 2H, H ₁] 8.36 [dd, 2H, H ₃] 7.88 [s, 2H, H ₄] 7.70 [td, 2H, H ₂]	-115.15 [m, 2F, F _o] -160.42 [t, 1F, F _p] -162.31 [m, 2F, F _m]	[Pb(Au(C ₆ F ₅) ₂) (1,10-phen)] ⁺ 916.1	210

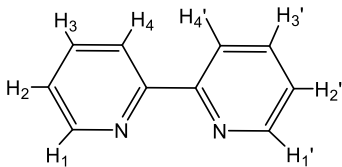
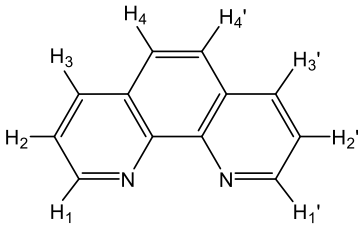
Compuestos [Pb(AuR ₂) ₂ (L-L) ₂]	¹ H-RMN ^a (δ/ppm)	¹⁹ F-RMN ^a (δ/ppm)	Masas m/z	^c Λ _m
34 R = C ₆ Cl ₂ F ₃ L-L = 1,10-phen	9.26			
	[dd, 2H, H ₁]			
	8.83			
	[dd, 2H, H ₃]	-89.37	[Pb(Au(C ₆ Cl ₂ F ₃) ₂) (1,10-phen)] ⁺	188
	8.20	[s, 2F, F _o]	984.9	
	[s, 2H, H ₄]	-121.34		
8.05	[s, 1F, F _p]			
	[td, 2H, H ₂]			
35 R = C ₆ Cl ₅ L-L = 1,10-phen	9.29			
	[dd, 2H, H ₁]			
	8.84			
	[dd, 2H, H ₃]		[Pb(Au(C ₆ Cl ₅) ₂) (1,10-phen)] ⁺	158
	8.19		1082.6	
	[s, 2H, H ₄]			
8.06				
	[td, 2H, H ₂]			
36	9.40			
	[dd, 2H, H ₁]	-114.60		
	8.82	[m, 2F, F _o]		
	[dd, 2H, H ₃]	-163.46	[PbCl(1,10- phen)] ⁺	
	8.23	[t, 1F, F _p]	422.9	
	[s, 2H, H ₄]	-165.22		
8.00	[m, 2F, F _m]			
	[td, 2H, H ₂]			

a. En acetona deuterada.

b. En acetona; Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

c. En estado sólido.

Tabla 3.21. Datos espectroscópicos de los compuestos **30-36**.

Compuestos	$^1\text{H-RMN}^a$ (δ/ppm)	$^{19}\text{F-RMN}^a$ (δ/ppm)
(NBu ₄)[Au(C ₆ F ₅) ₂]		-115.64 [m, 2F, F _o] -164.43 [t, 1F, F _p] -165.30 [m, 2F, F _m]
(NBu ₄)[Au(C ₆ Cl ₂ F ₃) ₂]		-89.26 [s, 2F, F _o] -121.78 [s, 1F, F _p]
	8.67 [dd, 2H, H ₁] 8.49 [dd, 2H, H ₄] 7.91 [td, 2H, H ₃] 7.82 [td, 2H, H ₂]	
	9.12 [dd, 2H, H ₁] 8.42 [dd, 2H, H ₃] 7.93 [s, 2H, H ₄] 7.40 [td, 2H, H ₂]	

a. En Acetona deuterada.

Tabla 3.22. Datos espectroscópicos de los precursores (NBu₄)[Au(C₆F₅)₂] y (NBu₄)[Au(C₆Cl₂F₃)₂] y de los ligandos 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina.

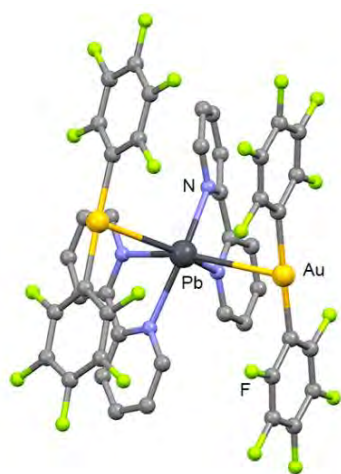
3.3.2 Estructuras cristalinas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (30**), $3,5-C_6Cl_2F_3$ (**31**) y $L-L = 1,10$ -phen, $R = C_6F_5$ (**33**), $3,5-C_6Cl_2F_3$ (**34**), C_6Cl_5 (**35**)) y $[Pb(Au(C_6F_5)Cl)_2(1,10$ -phen) $]$ (**36**).**

Se han determinado las estructuras cristalinas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (**30**), $C_6Cl_2F_3$ (**31**) y $L-L = 1,10$ -phen, $R = C_6F_5$ (**33**), $C_6Cl_2F_3$ (**34**), C_6Cl_5 (**35**)) cuyo proceso de cristalización se llevó a cabo mediante difusión lenta de *n*-hexano en una disolución saturada de **30**, **31** y **34** en acetona, y de **33** y **35** en tetrahidrofurano.

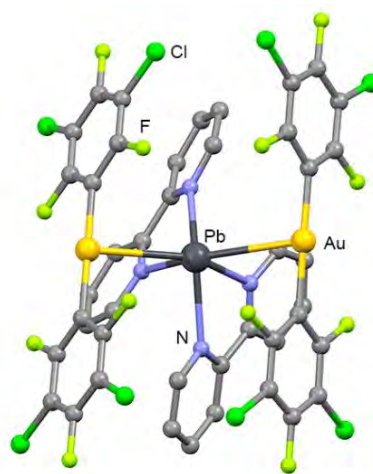
Como muestra la figura 3.47, los cinco complejos muestran estructuras moleculares muy similares. Todas ellas constan de unidades trinucleares formadas por dos fragmentos aniónicos de $[AuR_2]^-$ ($R = C_6F_5$; $C_6Cl_2F_3$; C_6Cl_5) unidos a un átomo de plomo central, formando interacciones metalofílicas Au(I)-Pb(II) no soportadas por la presencia de ligandos puente. A su vez, al centro de plomo se coordinan dos ligandos N-dadores bidentados 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina, ambos orientados en posición *cis*, con respecto al centro de plomo.

En el caso de los derivados **31**, **34** y **35** la mitad de la molécula queda en la unidad asimétrica, siendo la distancia de interacción Au(I)-Pb(II) de 3.20547(19), 3.1358(3) y 3.1576(3) Å, respectivamente; mientras que en el derivado **30** no hay un centro de simetría ya que las distancias intermetálicas Au1-Pb1 y Au2-Pb1 difieren, siendo de 3.1550(6) y 3.2232(5) Å, respectivamente. Por otro lado, en el complejo **33** la resolución de la estructura muestra dos moléculas, a las que nos referiremos como **33a** y **33b**, y en las que su mayor diferencia estructural es la distancia intermetálica Au(I)-Pb(II), siendo de 3.22440(19) Å para **33a** y de 3.4247(2) Å para **33b**, considerablemente más larga que en los casos anteriores. En ambas, la disposición de los ligandos es también *cis* (ver figura 3.47). Estas distancias intermetálicas son superiores a las encontradas en las estructuras **24** y **25** (3.0954(4) y 3.0494(4) Å, respectivamente), descritas anteriormente en este mismo capítulo (apartado 3.2.2, pág. 168), así como al único compuesto descrito previamente a este trabajo, el cual mostraba interacciones Au(I)-Pb(II) con distancias de 2.896(1) y 2.963(2) Å.^[1] Los centros de oro(I), en todos los casos, presentan el habitual entorno lineal por coordinación a los átomos de carbono de los grupos arilo,

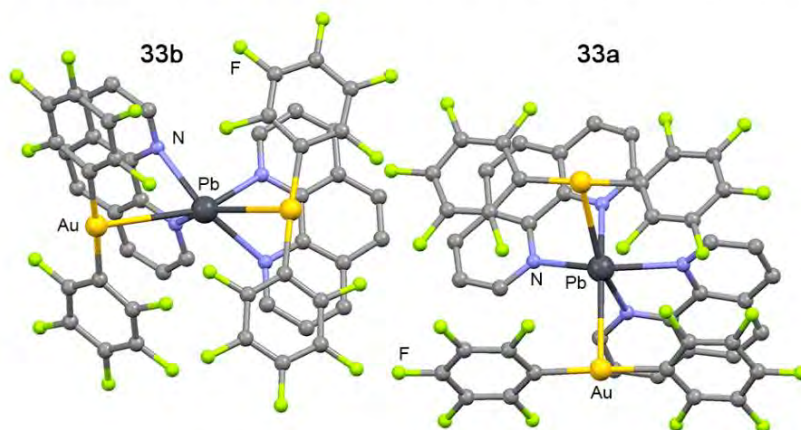
mostrando distancias Au-C entre 2.028(11) y 2.063(6) Å y, ángulos C-Au(I)-C entre 176.2(2) y 179.1(3)°.



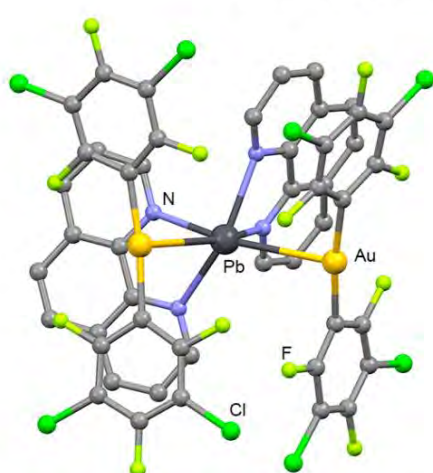
[Pb(Au(C₆F₅)₂)₂(2,2'-bipy)₂] (30)



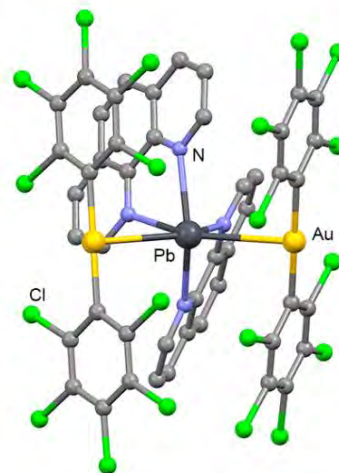
[Pb(Au(C₆Cl₂F₃)₂)₂(2,2'-bipy)₂] (31)



[Pb(Au(C₆F₅)₂)₂(1,10-phen)₂] (33)



[Pb(Au(C₆Cl₂F₃)₂)₂(1,10-phen)₂] (34)



[Pb(Au(C₆Cl₅)₂)₂(1,10-phen)₂] (35)

Figura 3.47. Estructuras moleculares de los derivados 30, 31 y 33-35. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Por otra parte, en los cinco complejos, el índice de coordinación del átomo de plomo es seis, pero lejos de mostrar un entorno octaédrico, se puede describir como un entorno de bipirámide pentagonal distorsionado, teniendo en cuenta el par electrónico estereoquímicamente activo del centro de plomo (ver figura 3.48). De esta manera, el plomo muestra una geometría *hemidirigida*, dejando un espacio entre los dos átomos de oro que, en realidad, está ocupado por el par de electrones estereoquímicamente activo, ya que los ángulos Au-Pb-Au oscilan entre $126.4(14)^\circ$ (**34**) y $144.1(16)^\circ$ (**35**), siendo el doble de lo esperado (72°) para ángulos formados por los átomos que ocuparían las posiciones ecuatoriales en una geometría bipirámide pentagonal. Como se observa en la tabla 3.23, el resto de átomos ubicados en las posiciones ecuatoriales forman ángulos de acuerdo con esta geometría. Si bien, el ángulo que forman los dos átomos de nitrógeno en posición axial con el plomo ($N1^A$ -Pb- $N2^A$) es bastante inferior a lo esperado, probablemente debido a la rigidez de los ligandos bidentados que actúan como agentes quelantes.

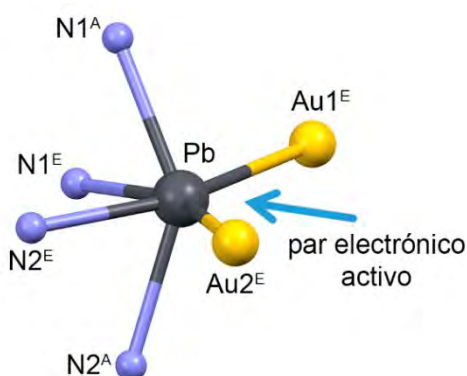


Figura 3.48. Ejemplo del entorno de coordinación del átomo de Pb(II) en los derivados **30**, **31** y **33-35**.

Ángulos	30	31	33a	33b	34	35
$N1^A$ -Pb- $N2^A$	137.3(3)	130.7(15)	134.8(16)	140.2(17)	141.2(2)	131.8(3)
$N1^E$ -Pb- $Au1^E$	76.7(16)	75.3(7)	71.1(7)	78.0(9)	77.2(11)	73.7(11)
$Au2^E$ -Pb- $N2^E$	78.7(16)	75.3(7)	71.1(7)	78.0(9)	77.2(11)	73.7(11)
$N2^E$ -Pb- $N1^E$	70.7(2)	74.7(15)	87.6(15)	80.8(17)	79.3(2)	68.9(2)
$Au1^E$ -Pb- $Au2^E$	134.2(15)	135.7(9)	130.9(10)	130.9(10)	126.4(14)	144.1(16)

Tabla 3.23. Tabla comparativa que muestra los ángulos ($^\circ$) que definen el entorno de bipirámide pentagonal para el centro de plomo en los derivados **30**, **31** y **33-35**. ^E posiciones ecuatoriales; ^A posiciones axiales.

Cabe destacar que en el isómero **33b**, el entorno del centro de plomo(II) está notablemente más distorsionado que en el resto de complejos, ya que si observamos los átomos que se encuentran en posición ecuatorial, éstos deberían permanecer en el mismo plano y, sin embargo sufren una desviación de 24.04° frente a los 7.17° de desviación en el isómero **33a**.

Finalmente, como se ha comentado anteriormente, se consiguieron monocristales aptos para determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X del derivado $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl})_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**36**) mediante lenta evaporación de las aguas madres procedentes de la síntesis del complejo **33**.

El compuesto cristaliza en el grupo espacial monoclinico $C 2/c$, siendo la unidad asimétrica la mitad de la molécula. Esta estructura, de nuevo, presenta unidades trinucleares de oro y plomo. No obstante, en este caso, no hay evidencia de una interacción metalofílica fuerte ($d(\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{Pb}(\text{II})) = 3.963 \text{ \AA}$), ya que como se observa en la figura 3.49, un átomo de cloro actúa como ligando puente entre los dos centros metálicos, siendo el ángulo Au-Cl-Pb de 91.97°. Una situación similar, en la que conviven en la misma esfera de coordinación los centros de Au(I) y Pb(II) sin interactuar entre ellos, se ha observado en algunos ejemplos como $\text{Pb}(\text{Clterpy})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, $\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ y $\text{Pb}(\text{Brterpy})(\mu\text{-OH}_2)0.5[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$.^[58,59]

Los centros de oro(I) presentan el habitual entorno de coordinación lineal por coordinación al átomo de carbono del grupo pentafluorofenilo y al átomo de cloro que actúa como puente, formando un ángulo de 178.2(2)° (ver figura 3.49).

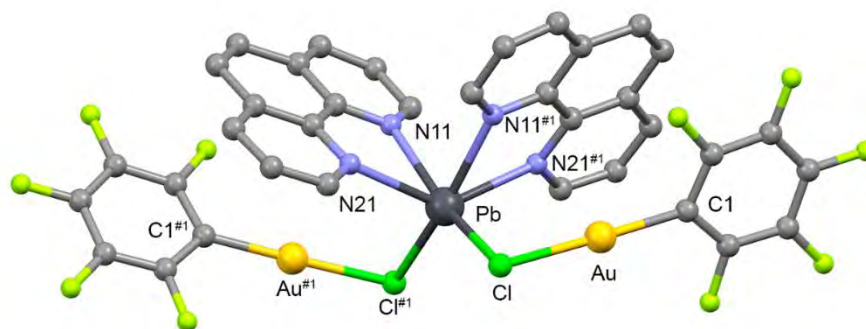


Figura 3.49. Estructura cristalina del derivado **36**. Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Por otro lado, el centro de plomo muestra un número de coordinación de seis, generando un entorno de coordinación octaédrico muy distorsionado, en el que el átomo de N11^{#1} y el de Cl^{#1} ocupan las posiciones axiales (N11^{#1}-Pb-Cl^{#1} 154.5°) y los átomos N21, N11, N21^{#1} y Cl se localizan en las posiciones ecuatoriales formando ángulos de 66.0, 81.7, 104.8 y 94.8°. A diferencia de los complejos descritos anteriormente, en este caso el plomo posee una geometría holodirigida en la que el par electrónico del plomo no es estereoquímicamente activo.

Por último, la expansión de la estructura mediante interacciones entre un átomo de carbono del ligando 1,10-fenantrolina y uno de los centros de oro(I) (3.27 Å), así como enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del ligando fenantrolina y los átomos de flúor del grupo pentafluorofenilo (2.51 Å), dan lugar a redes bidimensionales como la que muestra la figura 3.50.

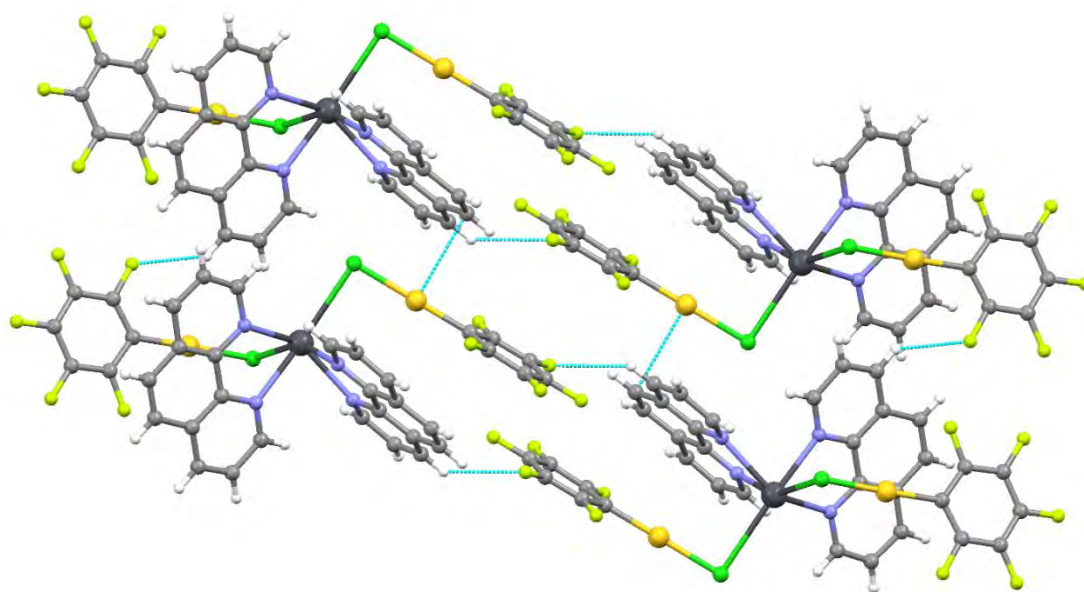


Figura 3.50. Empaquetamiento estructural del complejo **36** mediante interacciones Au...C y F...H.

3.3.3 Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (30), 3,5- $C_6Cl_2F_3$ (31), C_6Cl_5 (32) y $L-L = 1,10$ -phen, $R = C_6F_5$ (33), 3,5- $C_6Cl_2F_3$ (34), C_6Cl_5 (35)).

Como se ha comentado anteriormente, las propiedades fotofísicas de sistemas que contienen enlaces $Au \cdots Pb$ apenas han sido estudiadas. Así pues, con objeto de conocer mejor dicho comportamiento, realizamos un exhaustivo estudio de las propiedades luminiscentes de los complejos **30-35**. En primer lugar, con el objetivo de estudiar la influencia de los distintos bis(aril)auratos en la luminiscencia, analizamos los compuestos estabilizados con el ligando bidentado 2,2'-bipiridina (**30-32**). En segundo lugar, llevamos a cabo un estudio similar con los complejos estabilizados con el ligando 1,10-fenantrolina y, para finalizar analizamos la influencia de los ligandos bidentados nitrogenados en las propiedades ópticas de los compuestos sintetizados.

- *Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 2,2'$ -bipy, $R = C_6F_5$ (30), 3,5- $C_6Cl_2F_3$ (31), C_6Cl_5 (32)).*

En primer lugar, hemos llevado a cabo las medidas de luminiscencia en disolución de acetona, con una concentración de $2 \cdot 10^{-3}$ (**30**) y $1 \cdot 10^{-3}$ M (**31**), a temperatura ambiente, de los derivados **30** y **31**. No obstante, en el caso del complejo **32**, no ha sido posible realizar su medida en disolución ya que es totalmente insoluble, como se ha comentado anteriormente. Tal y como se representa en la figura 3.51, ambos complejos muestran una banda de emisión común centrada a 406 nm (exc. 330 nm), y que aparece desplazada hacia menores energías respecto del máximo de emisión que exhibe el ligando libre 2,2'-bipiridina ($\lambda_{em} = 382$ nm). La similitud de energías en ambos complejos sugiere que la parte responsable de la luminiscencia en disolución es la única que tienen en común, es decir, la entidad $[Pb(2,2'\text{-bipy})_2]^{2+}$, lo que sugiere que esta emisión proviene de transferencias de carga metal-ligando (MLCT) desde el átomo de plomo al ligando 2,2'-bipiridina. Este comportamiento podría ser debido al equilibrio de disociación que ocurre en disolución, tal como hemos comentado, basándonos en la medida de su conductividad molar y que da lugar a la separación de las unidades aurato de los cationes $[Pb(2,2'\text{-bipy})_2]^{2+}$.

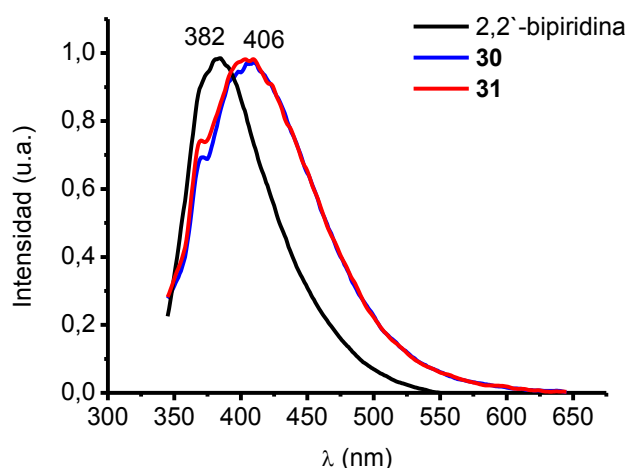


Figura 3.51. Espectros de emisión en disolución de acetona, con una concentración de $2 \cdot 10^{-3}$ (**30**) y $1 \cdot 10^{-3}$ M (**31**) a temperatura ambiente y del ligando libre 2,2'-bipiridina ($2 \cdot 10^{-3}$ M).

Por otra parte, los productos **30-32**, en estado sólido, presentan en todos los casos una intensa luminiscencia bajo radiación ultravioleta tanto a temperatura ambiente como a 77 K con energías que dependen del grupo perhalofenilo coordinado al átomo de oro, tal y como se observa en la figura 3.52. Así, los espectros de emisión de los derivados **30-32** muestran, a temperatura ambiente, una única banda centrada a 494 (exc. 370 nm) (**30**), 467 (exc. 370 nm) (**31**) y 533 nm (exc. 370 nm) (**32**); mientras que, al descender la temperatura hasta 77 K, las bandas correspondientes a los compuestos **30** y **31** se desplazan a menores energías apareciendo a 534 (exc. 370 nm) y 485 nm (400 nm), respectivamente. Este hecho, observado anteriormente en derivados de Au(I),^[21,56,60] se explica considerando que al descender la temperatura se produce una compresión de la estructura que trae como consecuencia una disminución de las distancias de enlace de los átomos involucrados en las transiciones electrónicas, reduciéndose la diferencia energética entre los orbitales frontera. No obstante, la banda de emisión del complejo **32** se desplaza hacia mayores energías, 498 nm (exc. 370 nm), al descender la temperatura, característica que, como ya hemos visto anteriormente, indica la existencia de rigidocromismo luminiscente.^[1,61,62]

A la vista de la variación de la energía de emisión comentada, proponemos que la transición responsable de la luminiscencia podría involucrar a orbitales producto de la interacción intermetálica, ya que, por un lado, las emisiones se alejan energéticamente de las de los precursores de oro $[\text{AuR}_2]^-$, con lo que se descartaría una transición interna de los grupos perhalofenilo o una transferencia de carga entre dichos grupos y el átomo

de oro; por otro lado, como hemos visto, cuando la parte aniónica y catiónica de la molécula se disocian la emisión se asigna a una transferencia de carga entre el centro de plomo y los ligandos bipyridina y, ésto está alejado energéticamente de los obtenidos en estado sólido, por lo tanto podemos descartar también esta opción. Por último, como hemos visto a lo largo de esta Memoria, el cambio de los grupos perhalofenilo produce un cambio en la densidad electrónica de la molécula y, como consecuencia, un cambio en la capacidad dadora de las bases $[\text{AuR}_2]^-$. La consecuencia de ello es la distinta magnitud y, por tanto, distancia de la interacción intermetálica.

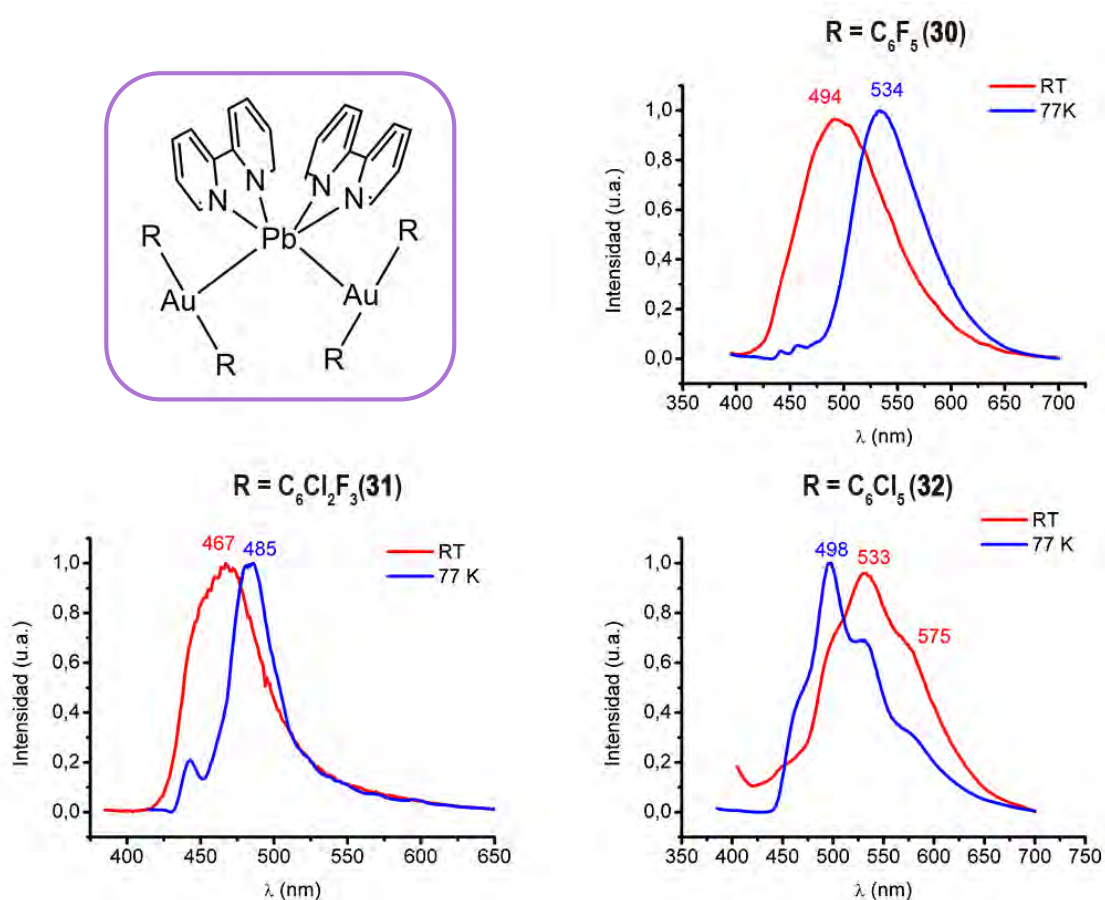


Figura 3.52. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente (rojo) y a 77K (azul) de los derivados **30-32**.

Por último, las medidas de los tiempos de vida de los derivados **30-32** en estado sólido a temperatura ambiente muestran valores $\{[\tau_1 = 535 \text{ ns (95.2\%)}, \tau_2 = 20.4 \text{ ns (4.8\%)}, (R^2 = 1.07)] \text{ (30)}; [\tau_1 = 7.5 \text{ ns (8.7\%)}, \tau_2 = 226.2 \text{ ns (91.3\%)}, (R^2 = 1.05)] \text{ (31)} \text{ y } [\tau_1 = 3.33 \text{ ns (10.6\%)}, \tau_2 = 183 \text{ ns (89.4\%)}, (R^2 = 1.4)] \text{ (32)}\}$, que están en un rango intermedio entre fluorescencia y fosforescencia, lo cual nos dificulta una asignación concluyente. No obstante, atendiendo a la pequeña diferencia entre la banda de

excitación y de emisión cabría esperar que se trata de procesos fluorescentes. Con el fin de esclarecer esta situación, llevamos a cabo las medidas de los espectros de absorción UV-Visible en estado sólido y en disolución de tetrahidrofurano a temperatura ambiente, para así comparar dichos espectros con los de excitación, lo que permitiría comprobar si se trata de transiciones permitidas o prohibidas por las reglas de selección del spin. Así, hemos registrado los espectros UV-Vis en tetrahidrofurano a una concentración de $5.6 \cdot 10^{-5}$ M (**30**) y $1.1 \cdot 10^{-5}$ M (**31**) (no es posible medir el complejo **32** por su insolubilidad). En ambos casos, se observan dos bandas a 242 y 291 nm con hombros en torno a 263 y 309 nm, respectivamente. La banda de mayor energía y su respectivo hombro se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $Au \rightarrow \pi^*$ en el fragmento $[AuR_2]^{[54]}$ mientras que las bandas que aparecen a menor energía se relacionan con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando 2,2'-bipiridina. No obstante, como ya hemos comentado, los productos sufren un proceso de disociación en disolución, con lo que este dato es irrelevante en la asignación comentada. Sin embargo, en los tres derivados, el espectro UV-Vis en estado sólido exhibe una banda ancha entre 225 y 450 nm, que recoge las transiciones comentadas para los espectros en disolución, además de un hombro intenso en torno a 360 (**30**), 375 (**31**) y 360 nm (**32**), que podemos atribuir a la interacción metálica $Au(I) \cdots Pb(II)$ que existe en estado sólido y que, como se observa en la figura 3.53, en los tres casos, coincide con los espectros de excitación (azul), lo que nos sugiere que el origen de la excitación estaría asociado a una transición singlete-singlete permitida por las reglas de selección de spin. Por lo tanto, este comportamiento nos permite proponer que la emisión de estos complejos es debida a procesos fluorescentes.

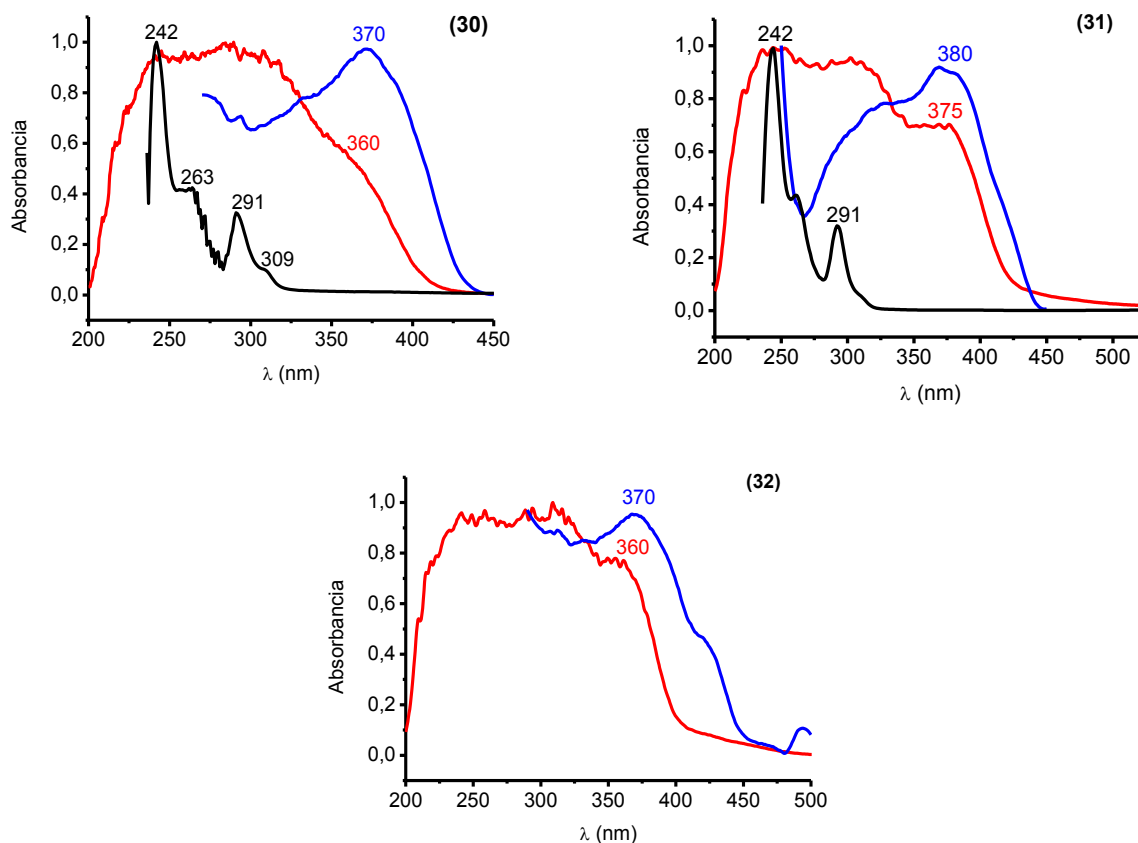


Figura 3.53. Espectros de UV-Visible en estado sólido (rojo), en disolución de tetrahidrofurano (negro) y espectros de excitación (azul) a temperatura ambiente de los derivados **30-32**.

Compuesto	Emisión [nm] (λ_{exc})		
	RT	77 K	Acetona
30	494 (370)	534 (370)	406 (330)
31	467 (380)	485 (400)	406 (330)
32	533 (370)	498 (370)	-

Tabla 3.24. Tabla resumen de las emisiones medidas en estado sólido y en disolución de acetona de los derivados **30 - 32**.

Por otro lado, los derivados **30-32** sufren una transformación inmediata de color y de luminiscencia, tras ser sometidos a presión manual en un mortero, presentando, por tanto, un comportamiento *mecanocrómico*. Tal y como se ha señalado anteriormente, este fenómeno puede inducir a transiciones de fase en estado sólido, las cuales pueden ser: i) de cristalina a amorfa, ii) de amorfa a cristalina y iii) de monocristal a monocristal. Asimismo, es frecuente que las dos primeras transiciones formen parte de un proceso reversible en el que una muestra cristalina pasa a su fase amorfa por presión y, es capaz de volver a su forma cristalina por adición de disolventes o calor, proceso que se denomina “*Mecanocromismo reversible*”,^[63,64] situación que aparece en nuestros complejos **30-32**. Así, tal y como muestra la figura 3.54, el compuesto $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ (**30**) experimenta un cambio de color (de blanco a amarillo) y de luminiscencia, de azul-verdoso a amarillo-verdoso, tras ser sometido a presión manual, recuperándose el color inicial de forma inmediata al añadir una gota de acetona.

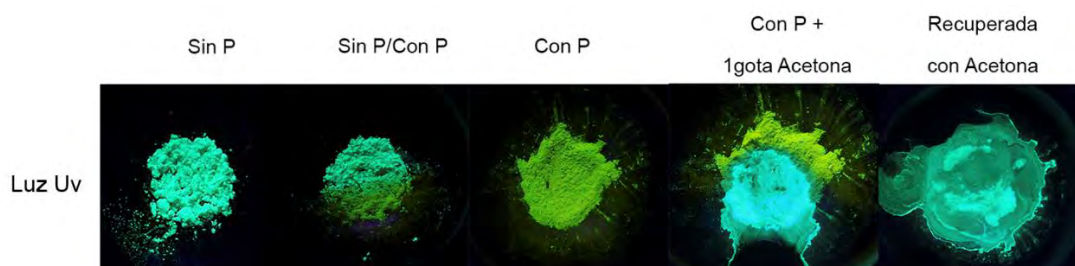


Figura 3.54. Cambio de luminiscencia al someter el derivado **30** a presión y posterior recuperación por adición de acetona.

El estudio de los espectros de emisión en estado sólido del compuesto **30** muestra un desplazamiento del máximo de emisión de 1875 cm^{-1} , exhibiendo una banda a 494 nm (exc. 370 nm) (línea negra) en su forma cristalina y a 542 nm (exc. 400 nm) (línea roja) a consecuencia de la presión (figura 3.55), y recuperándose la emisión inicial tras la adición de unas gotas de acetona (línea gris).

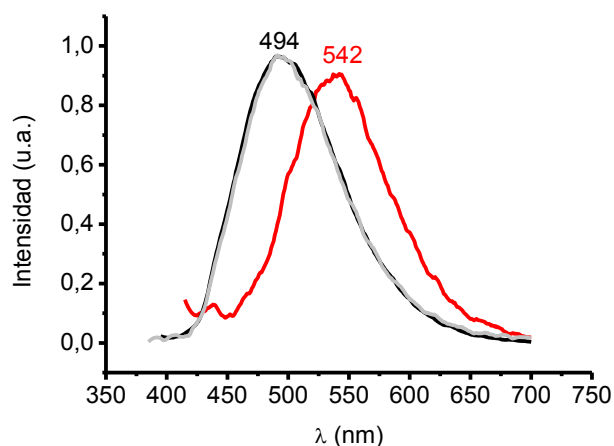


Figura 3.55. Espectros de emisión del compuesto **30** antes (negro), después de ser sometido a presión (rojo) y posterior recuperación por adición de acetona (gris).

De la misma manera, el derivado $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ (**31**) al ser presionado en un mortero sufre un cambio en su luminiscencia de azul a naranja. Igualmente, cuando se añade a la muestra presionada una gota de acetona podemos observar la recuperación de la luminiscencia inicial pasando por el verde antes de recuperarse completamente, tal y como se observa en la figura 3.56.

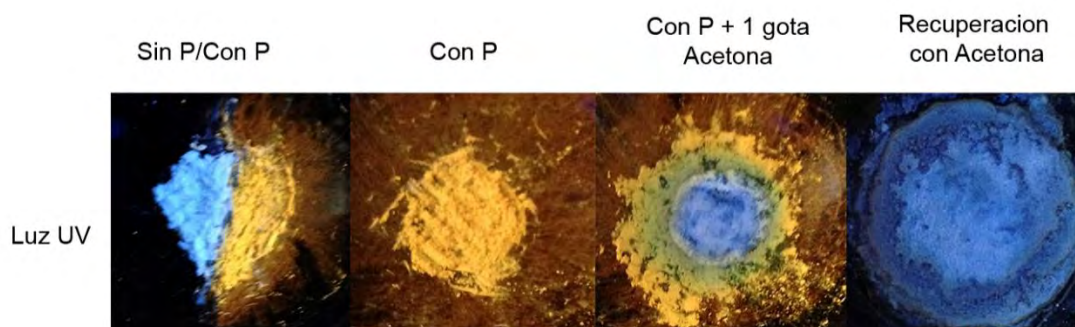


Figura 3.56. Cambio de luminiscencia al someter el derivado **31** a presión y posterior recuperación por adición de acetona.

De nuevo, el análisis de los espectros de emisión muestra una banda a 461 nm (exc. 370 nm) (línea negra) correspondiente a la especie cristalina que desaparece y, aparece una banda a 580 nm (exc. 400 nm) (línea roja) al someter la muestra a presión manual, provocando un importante desplazamiento de 4450 cm^{-1} (figura 3.57).

Asimismo, el espectro de emisión tras la adición de acetona recupera la emisión inicial mostrando una banda a 469 nm (línea gris).

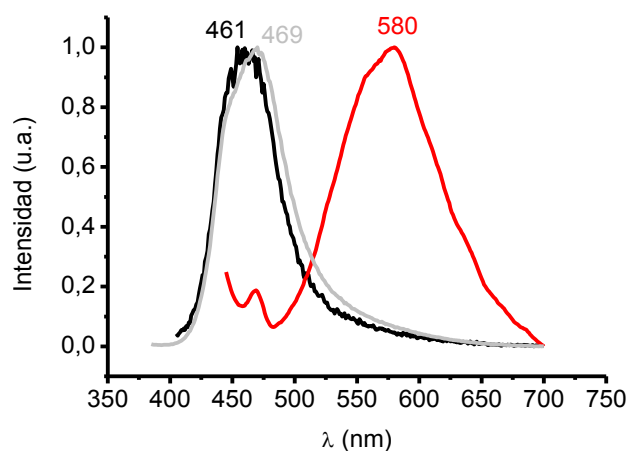


Figura 3.57. Espectros de emisión del compuesto **31** antes (negro), después de ser sometido a presión (rojo) y posterior recuperación por adición de acetona (gris).

Por último, cuando la especie cristalina del compuesto $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ (**32**) es molida en un mortero se puede observar un cambio en la luminiscencia, desde el amarillo hasta el naranja, tal y como se observa en la figura 3.58. Este compuesto muestra un desplazamiento en el máximo de emisión de 2095 cm^{-1} , con una banda de emisión inicial a 533 nm (exc. 370 nm) (línea negra) que se desplaza a 600 nm (470 nm) (línea roja) al moler la muestra, recuperando también la emisión inicial por adición de acetona.

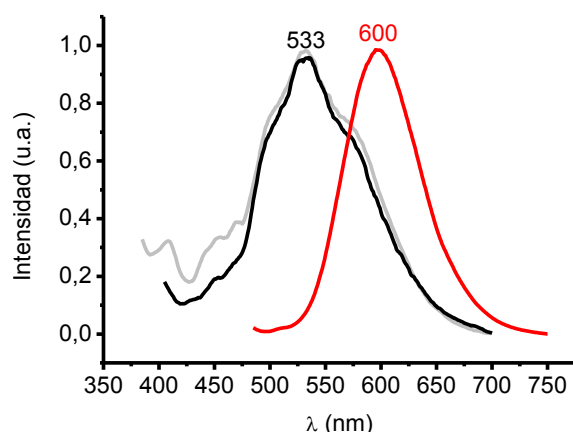


Figura 3.58. Espectros de emisión del compuesto **32** antes (negro), después de ser sometido a presión (rojo) y posterior recuperación por adición de acetona (gris).

Como confirmación del cambio de fase propuesto, llevamos a cabo un estudio de difracción de rayos X de polvo. Para ello realizamos la comparación de los diagramas de difracción de rayos X de polvo de la muestra cristalina inicial, con los de los productos obtenidos tras someterlos a presión y una vez añadidas unas gotas de acetona y su posterior evaporación.

Así, tal y como se aprecia en la figura 3.59, en todos los casos los patrones de difracción de los compuestos tratados coinciden con los correspondientes a la muestra sin manipular, lo que nos permite descartar cambios en su estructura. No obstante, el apreciable ensanchamiento de los picos en el espectro de los derivados sometidos a presión es consistente con un cierto grado de amorfización.^[65] Además, se observa que después de la adición de unas gotas de acetona sobre dichas muestras, el patrón de difracción vuelve a presentar picos estrechos y bien definidos, lo que nos indica que la muestra recupera su cristalinidad.^[63,64,66,67]

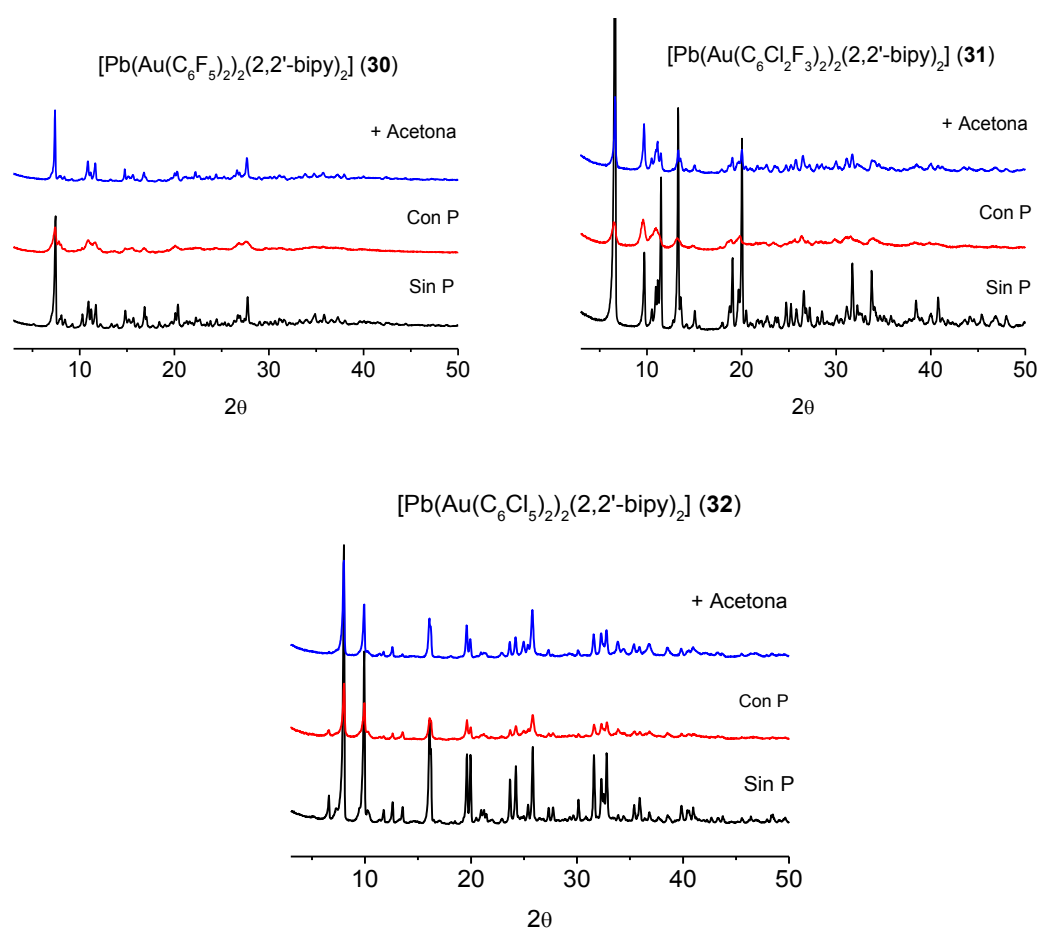


Figura 3.59. Patrones de difracción obtenidos antes (negro), después de someter a presión (rojo) y tras adicionar unas gotas de acetona (azul).

- Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[Pb(AuR_2)_2(L-L)_2]$ ($L-L = 1,10\text{-phen}$, $R = C_6F_5$ (**33**), $3,5\text{-}C_6Cl_2F_3$ (**34**), C_6Cl_5 (**35**)).

En primer lugar, en el caso de los compuestos **33-35** analizamos los espectros de absorción UV-Visible en disolución de tetrahidrofurano desoxigenado, a concentraciones en torno a 10^{-5} M. Los tres complejos presentan una banda ancha con máximos entre 267 y 270 nm ($\epsilon = 5.25 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**33**), $\epsilon = 5.54 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**34**), $\epsilon = 7.62 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**35**)) (figura 3.60) y, hombros a 296 nm ($\epsilon = 1.67 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**33**), $\epsilon = 1.96 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**34**), $\epsilon = 3.43 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (**35**)). Estas bandas recogen los máximos de absorción que aparecen tanto en los espectros de los precursores de oro como en el del ligando libre 1,10-fenantrolina, por lo que se podrían atribuir a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ o $Au \rightarrow \pi^*$ centradas en los anillos perhalofenilo^[54] y a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas en el ligando 1,10-fenantrolina. Además, en los tres espectros se observan pequeños hombros entre 325 y 350 nm, los cuales se pueden relacionar de forma tentativa con transiciones entre el centro de plomo y el ligando 1,10-fenantrolina, ya que dichos hombros no aparecen ni en el espectro del ligando libre ni en el de los precursores de oro.

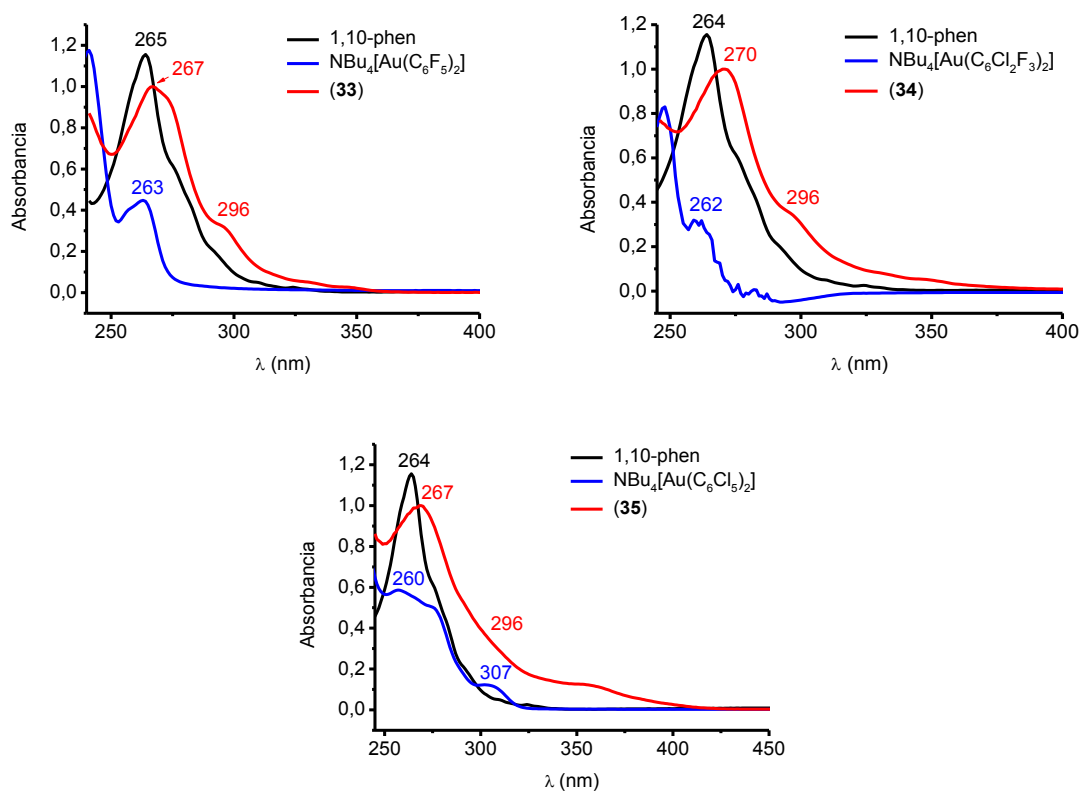


Figura 3.60. Espectros de absorción de los derivados **33-35** y sus precursores en disolución de tetrahidrofurano.

De la misma manera, realizamos las medidas de luminiscencia en disolución de acetona a una concentración de $4 \cdot 10^{-4}$ M. Tal y como muestra la figura 3.61, los tres complejos exhiben una banda de emisión centrada a 417 nm (exc. 335 nm), mientras que el ligando libre 1,10-fenantrolina presenta un máximo de emisión a 378 nm (exc. 330 nm). Al igual que en los compuestos anteriores, proponemos que el responsable de dicha emisión es el fragmento $[\text{Pb}(1,10\text{-phen})_2]^{2+}$, ya que es la única parte que tienen en común los tres productos. Por lo tanto, esta situación nos sugiere que la emisión se puede asignar a transferencias de carga metal-ligando (MLCT) desde el átomo de plomo al ligando 1,10-fenantrolina.

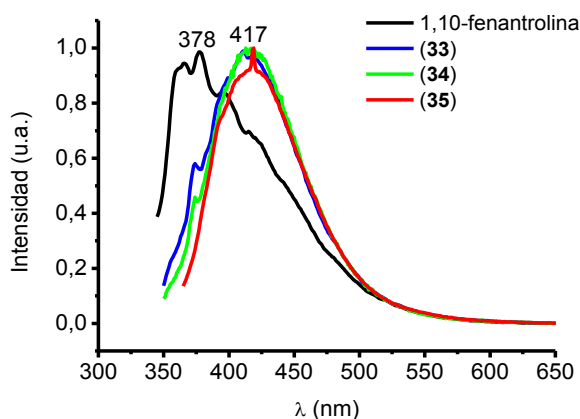


Figura 3.61. Espectros de emisión en disolución de acetona, con una concentración de $4 \cdot 10^{-4}$ M, de los complejos **33-35**, a temperatura ambiente, y del ligando libre 1,10-fenantrolina.

Por otro lado, los compuestos **33** y **35** muestran luminiscencia en estado sólido tanto a temperatura ambiente (298 K) como a baja temperatura (77 K), mientras que el derivado **34** solo presenta luminiscencia al descender la temperatura. Así, en la figura 3.62, se representan los espectros de emisión de los compuestos **33-35** y del ligando libre 1,10-fenantrolina en estado sólido tanto a temperatura ambiente (298 K) (línea roja), como a baja temperatura (77 K) (línea azul). Como se puede apreciar, el ligando libre 1,10-fenantrolina muestra una banda ancha y estructurada entre 390 y 470 nm (exc. 370 nm), cuya separación vibracional es aproximadamente 1550 cm^{-1} , típica de los modos de vibración $\text{C}=\text{N}$. No obstante, los derivados $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**33**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**35**)) a temperatura ambiente, exhiben bandas anchas y poco intensas con máximos a 530 (exc. 350 nm) y 526 nm (exc. 360 nm), respectivamente, y que, al igual que sucedía en los complejos anteriores, podrían estar relacionadas con la

interacción intermetálica Au(I)···Pb(II) que poseen en estado sólido; no obstante, cuando se registran los espectros de emisión a 77 K, tanto el complejo **33** como el **34** muestran bandas anchas y estructuradas entre 436 y 509 nm (exc. 360 y 350 nm, respectivamente). La parte más estructurada de las mismas aparece a mayor energía y, así, podrían ser debidas a transiciones en las que el ligando 1,10-fenantrolina está involucrado, probablemente, entre orbitales π y π^* ; por el contrario los picos que aparecen a menor energía (509 y 505 nm, respectivamente) se podrían asignar, por semejanza con los derivados comentados anteriormente, a la interacción intermetálica Au(I)···Pb(II), si bien una transferencia de carga entre los grupos perhalofenilo y el ligando 1,10-fenantrolina como origen de la luminiscencia no puede ser excluida. A su vez, el derivado **35** exhibe una banda estrecha a 505 nm, si bien en este caso no hay evidencia de la emisión correspondiente al ligando.

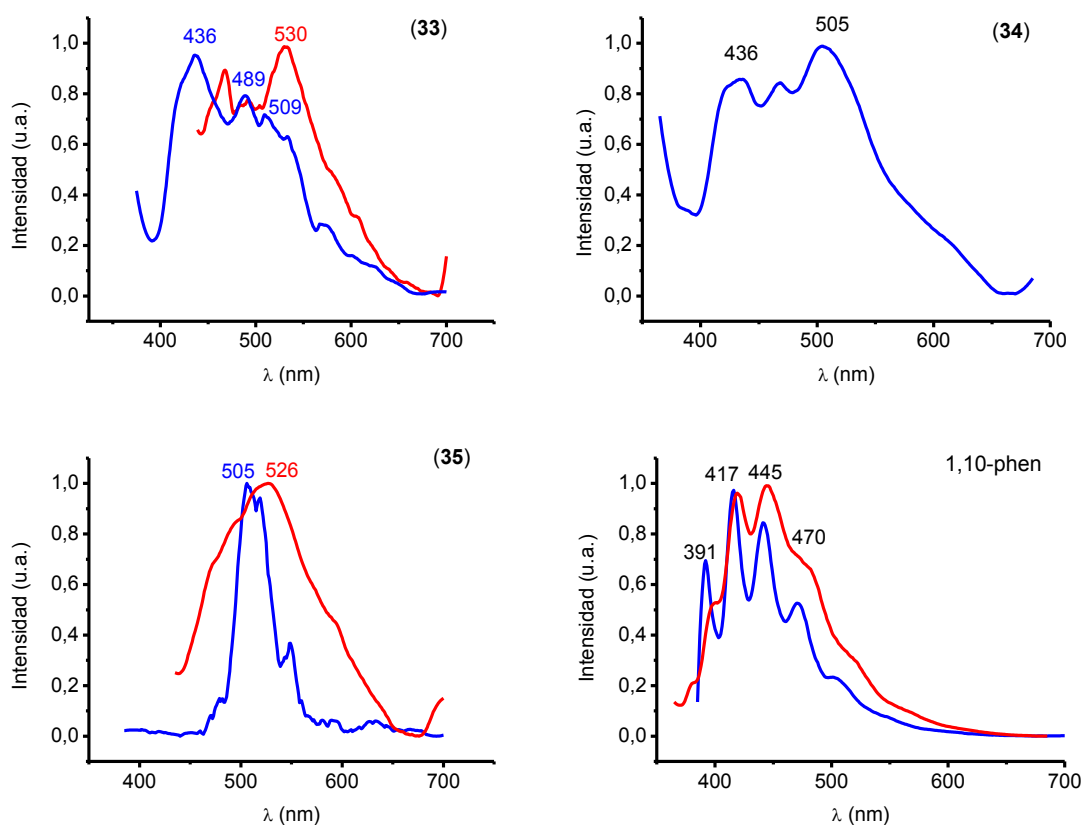


Figura 3.62. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente (rojo) y a 77K (azul) de los derivados **33-35** y del ligando libre 1,10-fenantrolina.

El decaimiento del tiempo de vida de los complejos **33** y **35** en estado sólido y a temperatura ambiente se ajusta a una ecuación biexponencial con valores a $\tau_1 = 309$ ns

(77%) y $\tau_2 = 28.4$ ns (23%) ($R^2 = 1.07$); y $\tau_1 = 177$ ns (56%), $\tau_2 = 29.8$ ns (44%) ($R^2 = 1.2$), respectivamente. Estos valores, junto con la pequeña diferencia entre los espectros de excitación y de emisión, sugieren que el origen de la emisión estaría asociado a una transición permitida por el espín y por lo tanto, fluorescente, pero el fuerte acoplamiento espín-orbita que provocan los átomos pesados que contienen estos derivados dificulta una asignación concluyente.

Así pues, con objeto de confirmar que se trata de procesos fluorescentes, llevamos a cabo las medidas de UV-Visible en estado sólido, y los comparamos con los espectros de excitación registrados en el mismo estado (figura 3.63). En todos los casos, se aprecia una banda ancha con máximo en torno a 275 nm y un hombro que se desplaza a menores energías cuanto más dado es el grupo perhalofenilo, y que coincide con la banda de excitación correspondiente. A su vez, el espectro de absorción en estado sólido del ligando 1,10-fenantrolina exhibe una banda ancha centrada a 266 nm, similar a las observadas para los complejos **33-35**. Por lo tanto, con estos resultados podemos sugerir que la banda de mayor energía se debe a transiciones centradas en el ligando 1,10-fenantrolina; mientras que los hombros a 350 (**33**), 365 (**34**) y 410 nm (**35**) coinciden con los espectros de excitación, lo que nos sugiere que el origen de la excitación estaría asociado a una transición singlete-singlete permitida por las reglas de selección de spin (proceso fluorescente).

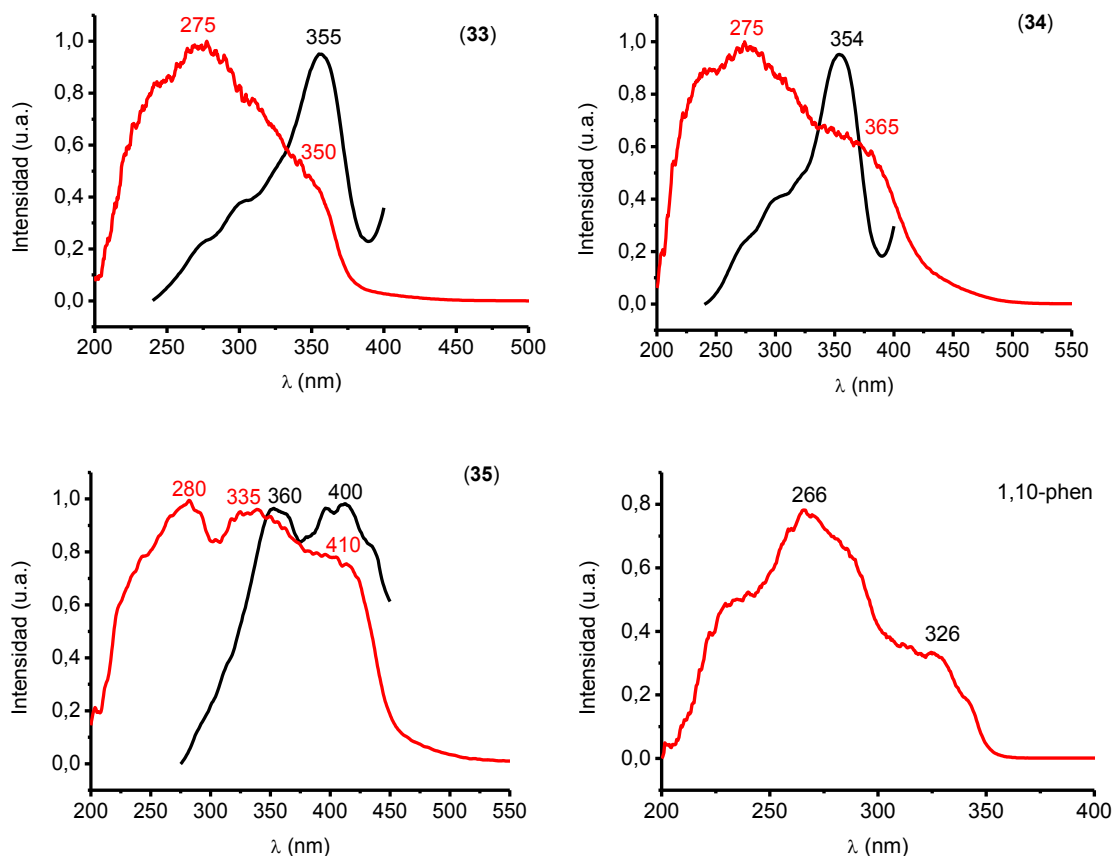


Figura 3.63. Espectros de UV-Visible en estado sólido (rojo) y espectros de excitación (negro) de los derivados **33-35**.

Por tanto, según lo expuesto, parece que el origen de la luminiscencia de estas especies se debe fundamentalmente a las interacciones intermetálicas que están influidas por los grupos perhalofenilo. No obstante, a diferencia de los complejos análogos estabilizados con 2,2'-bipiridina, ahora el ligando neutro 1,10-fenantrolina tiene un papel fundamental en el proceso fluorescente, ya que aparecen, además, bandas estructuradas correspondientes a dicho ligando.

Compuesto	Emisión [nm] (λ_{exc})		
	RT	77 K	Acetona
33	530 (350)	437/489/509 (360)	417 (335)
34	-	436/505 (350)	417 (335)
35	526 (360)	505 (370)	417 (335)

Tabla 3.25. Tabla resumen de las emisiones medidas en estado sólido y en disolución de acetona de los derivados **33 - 35**.

De la misma manera que en los compuestos análogos con el ligando 2,2'-bipiridina, los derivados **33-35** también muestran comportamiento *mecanocrómico*, ya que experimentan una transformación de color y luminiscencia, tras ser sometidos a presión manual en un mortero. Así, el compuesto $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**33**) experimenta un desplazamiento en su máximo de emisión de 997.1 cm^{-1} tras ser presionado manualmente. Tal y como muestra la figura 3.64, en el espectro se aprecia una banda a 525 nm (línea negra) que, tras someter el sólido a presión desaparece, apareciendo una banda a 554 nm (línea roja). De nuevo, al adicionar unas gotas de acetona el sólido recupera parcialmente su luminiscencia inicial (línea gris).

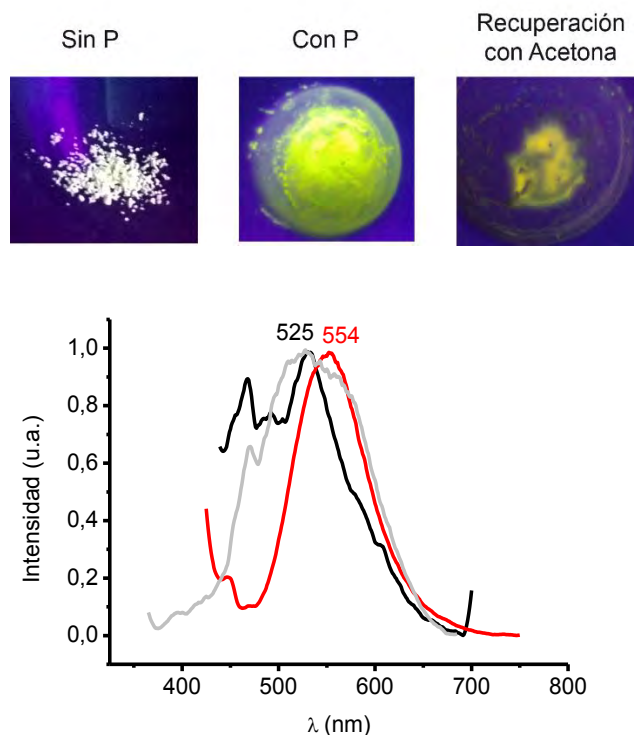


Figura 3.64. Luminiscencia y espectros de emisión del compuesto **33** antes (negro), después de ser sometido a presión (rojo) y tras la adición de acetona (gris).

Como se ha comentado anteriormente, el complejo $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**34**) no presenta luminiscencia en estado sólido a temperatura ambiente. No obstante, cuando lo sometemos a presión manual en un mortero exhibe una luminiscencia amarilla intensa, mostrando una banda de emisión a 570 nm (exc. 432 nm), como se aprecia en la figura 3.65. Si bien, también éste es un proceso reversible ya que pierde su luminiscencia cuando adicionamos unas gotas de acetona.

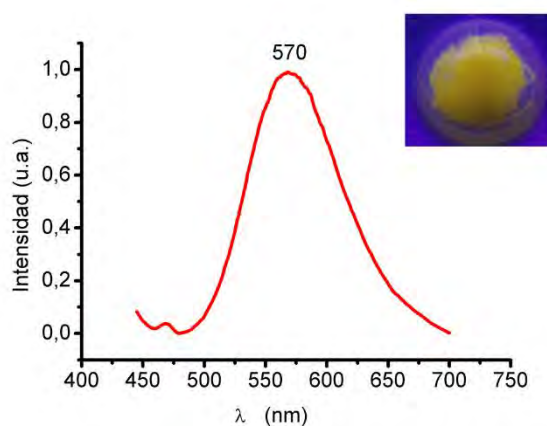


Figura 3.65. Espectro de emisión del compuesto **34** después de ser sometido a presión.

Por último, el complejo $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**35**) también experimenta un cambio de color y luminiscencia, de verde a naranja intenso, tras ser molido manualmente en un mortero, recuperándose el color inicial al añadir unas gotas de acetona (figura 3.66). El análisis de los espectros de emisión muestra una banda a 513 nm (exc. 360 nm) (línea negra) que desaparece al someter la muestra a presión, apareciendo una nueva banda a 617 nm (exc. 460 nm) (línea roja), provocando un desplazamiento de 2804 cm^{-1} . Después de la adición de unas gotas de acetona se recupera la banda de emisión inicial (línea gris) (figura 3.67).

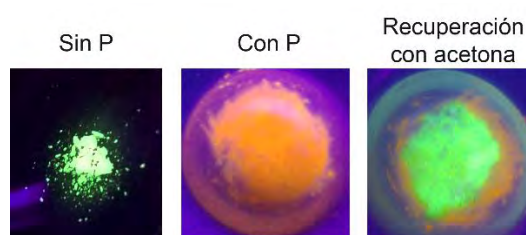


Figura 3.66. Luminiscencia antes (izquierda), después (centro) de someter **35** a presión y tras la adición de acetona (derecha).

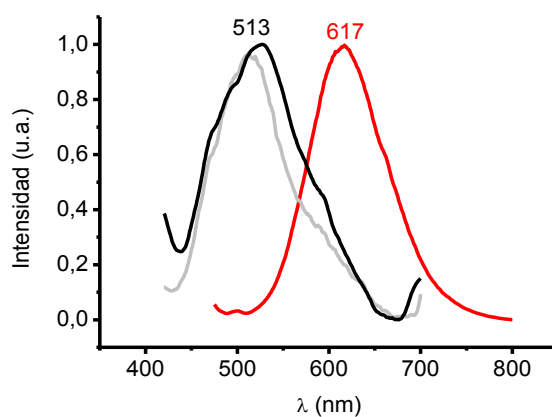


Figura 3.67. Espectros de emisión del compuesto **35** antes (negro), después de ser sometido a presión (rojo) y tras la adición de acetona (gris).

De igual forma a lo realizado para los derivados anteriores, se ha llevado a cabo el correspondiente análisis de difracción de rayos X de polvo, de los derivados $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**33**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**34**) y C_6Cl_5 (**35**)) en su estado inicial, después de someterlos a presión y, tras la adición de unas gotas de disolvente, con objeto de estudiar la reversibilidad del proceso mecanocrómico. En los tres casos, como se

observa en la figura 3.68, los patrones de difracción coinciden en las tres fases del proceso, lo que nos permite descartar cambios en su estructura, si bien, se puede apreciar un ensanchamiento de los picos del espectro de los derivados presionados, lo cual es consistente con un cierto grado de amorfización.^[65] Además, se observa que después de la adición de unas gotas de acetona sobre la muestra presionada, el patrón de difracción vuelve a presentar picos estrechos y bien definidos, pero con diferente intensidad, lo que nos indica que la muestra recupera su cristalinidad paulatinamente.

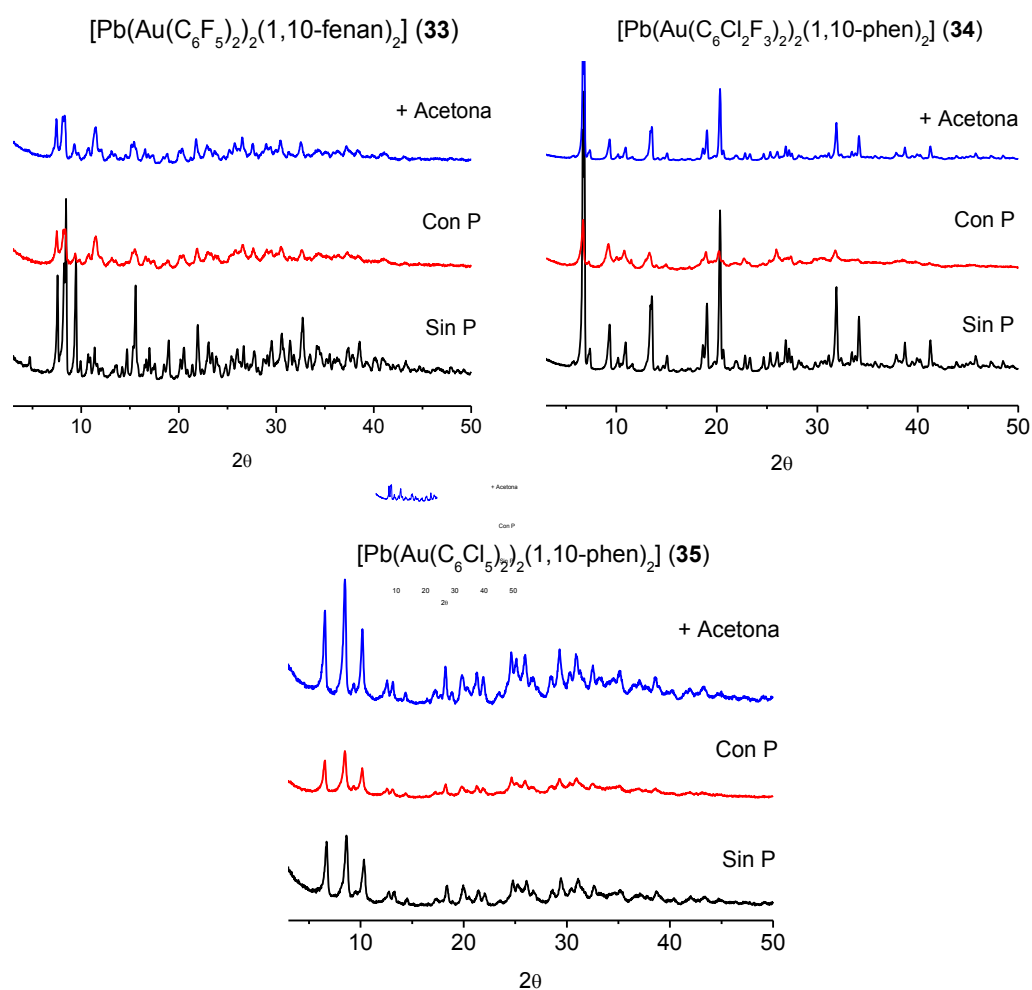


Figura 3.68. Patrones de difracción de rayos X en polvo obtenidos antes (negro), después de someter a presión (rojo) y tras adicionar unas gotas de acetona (azul).

Por otra parte, se ha realizado un análisis termogravimétrico de los complejos $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**33**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**34**) y C_6Cl_5 (**35**)) y de las especies obtenidas tras someterlos a presión y añadir acetona para su recuperación, con el fin de

determinar su estabilidad y estudiar el papel del disolvente en este comportamiento. En los termogramas obtenidos se observan las pérdidas paulatinas de los ligandos de la unidad trinuclear Au_2Pb en función de la temperatura. Así, observamos que a una temperatura cercana a 750-800 °C, se ha perdido prácticamente toda la materia orgánica de las especies, quedando únicamente los metales oro y plomo (figura 3.69). Además, se aprecia que los perfiles de los complejos iniciales coinciden con los de las especies tras añadir el disolvente, lo que sugiere que las moléculas de acetona no forman parte de la esfera de coordinación del plomo.

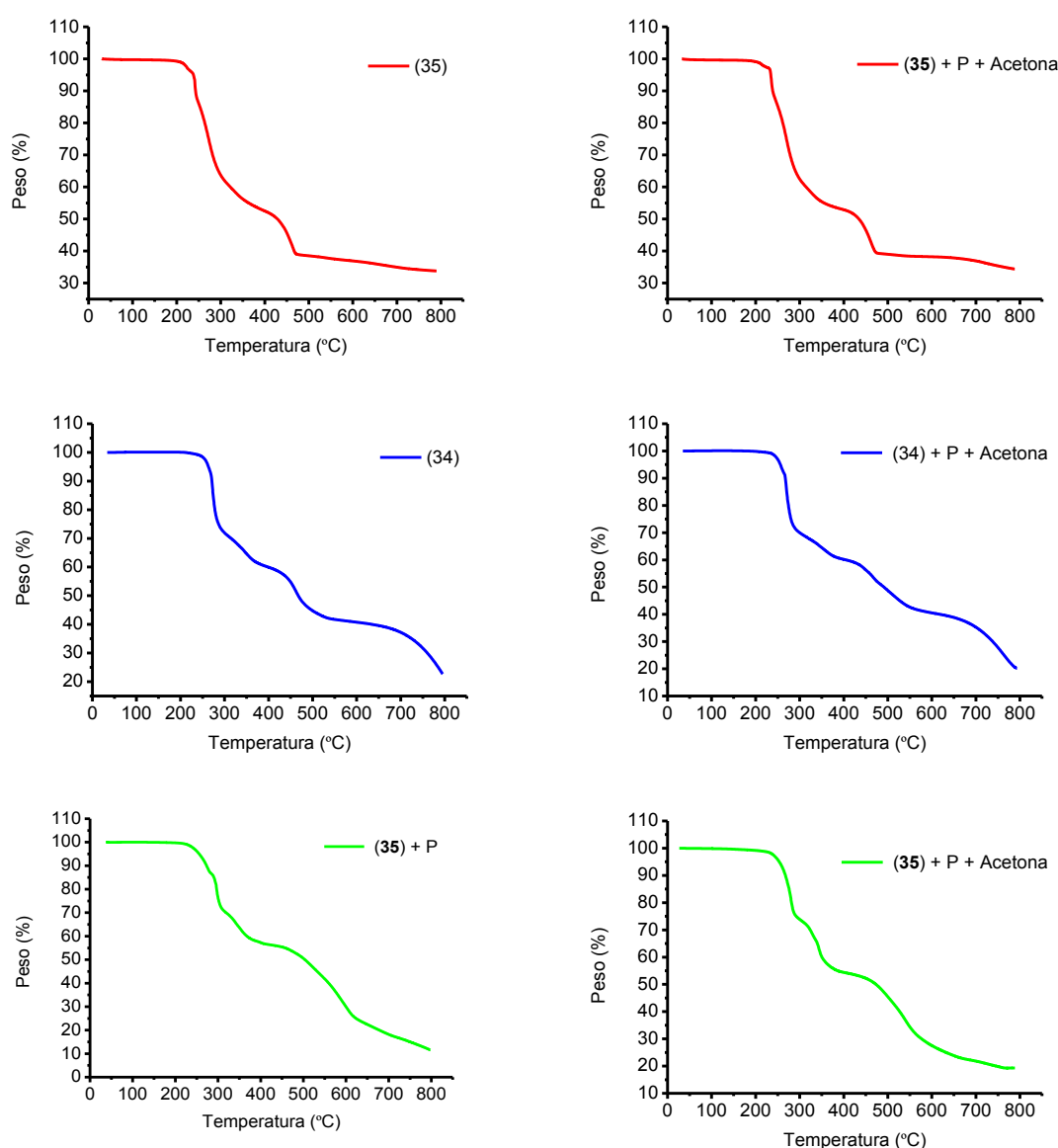


Figura 3.69. Curvas termogravimétricas de los derivados $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**33**) (rojo), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**34**) (azul) y C_6Cl_5 (**35**) (verde)) antes (izquierda) y después de añadir el disolvente.

Las curvas termogravimétrica obtenidas para el derivado $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**33**) muestran, en primer lugar, una disminución brusca de peso de 51 %, entre 230 °C y 400 °C, debida a la pérdida de una molécula de 1,10-fenantrolina y los cuatro sustituyentes pentafluorofenilo, probablemente en forma de decafluorobifenilo ($\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}_6\text{F}_5$), debido a una eliminación reductora, como se ha observado anteriormente en complejos que contienen este tipo de ligandos.^[68] A continuación, entre 400 °C y 470 °C, se produce la pérdida de la última molécula de 1,10-fenantrolina, con una disminución porcentual de peso de 11%.

El derivado $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**34**), en sus diferentes fases, presenta una curva termogravimétrica en las que se observa, en primer lugar, una disminución de peso en torno al 12% entre 240 °C y 285 °C debido a la pérdida de un arilo, probablemente como $\text{HC}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$. Seguidamente, se produce una disminución del 19% en peso, entre 285 °C y 430 °C, en dos etapas, asociada a la pérdida de dos moléculas de 1,10-fenantrolina. Finalmente, se produce un descenso brusco del 34%, entre 430 °C y 800 °C, de manera que la especie pierde tres grupos arilo, dos de ellos probablemente como $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ y el otro en forma de $\text{HC}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$.

Por su parte, el compuesto $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**35**), en el primer tramo, entre 230 °C y 280 °C, sufre una disminución de peso del 24% que indica la pérdida de dos de los anillos pentaclorofenilo probablemente como $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{-C}_6\text{Cl}_5$. Mientras, entre 280 °C y 375 °C, se produce un descenso del 20% en peso asociado a la pérdida de dos moléculas de 1,10-fenantrolina. A partir de ahí, se produce la disminución del 27% en peso debido a la pérdida de los otros dos grupos arilo en forma de $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{-C}_6\text{Cl}_5$.

En resumen, la estabilidad térmica de estas especies parece depender del grupo perhalofenilo, ya que la temperatura a la que se produce la pérdida de todos los sustituyentes orgánicos, dejando únicamente los restos metálicos, varía, siendo en torno a 470 °C con C_6F_5 , 800 °C con $3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ y 610 °C con C_6Cl_5 . Esto indica una menor estabilidad a la descomposición térmica por parte de la especie que presenta C_6F_5 como sustituyente arilo, mientras que la más estable térmicamente es la que contiene $3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$. Por otro lado, como se ha mencionado anteriormente, si se comparan los perfiles de los complejos antes y después de ser tratados con acetona, no muestran diferencias apreciables, lo que nos indica que el disolvente no se coordina a las moléculas si no que simplemente provoca la recuperación de la fase cristalina.

3.3.4 Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas.

A la vista de las interesantes propiedades ópticas que presentan los derivados **30-35** se han llevado a cabo cálculos DFT y TD-DFT sobre modelos de los derivados **30**, **31** y **33-35**, de los que disponemos de información estructural, con el fin de conocer en profundidad el origen de la luminiscencia mostrada por estos compuestos.

En primer lugar, describiremos los resultados obtenidos para los complejos estabilizados con el ligando 2,2'-bipiridina, **30** y **31**. Los cálculos se han realizado sobre dos modelos **30a** y **31a** construidos a partir de las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X (figura 3.70).

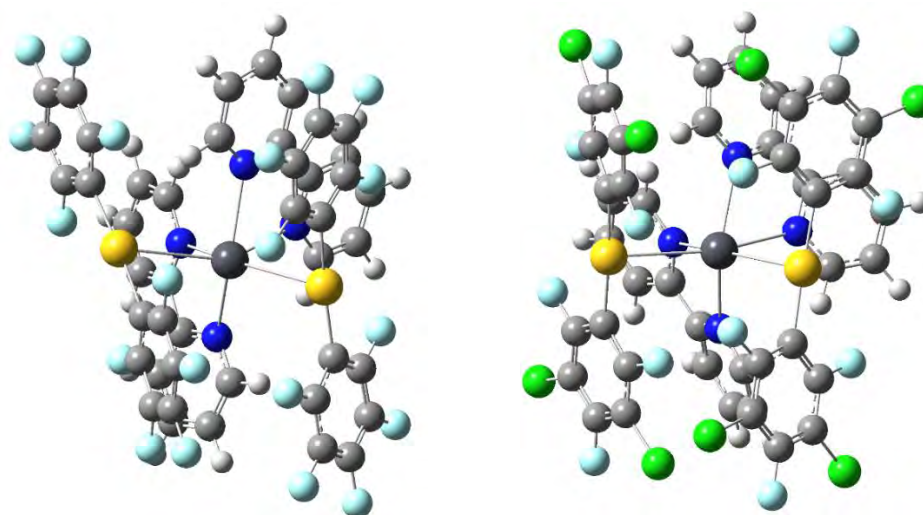


Figura 3.70. Modelos teóricos correspondientes a **30a** (izquierda) y **31a** (derecha).

Los cálculos puntuales de energía DFT dan como resultado la estructura electrónica de modelos teóricos de manera que nos permite conocer el carácter de los orbitales frontera. Estos orbitales son los que aparecen involucrados en las transiciones responsables de las propiedades fotoluminiscentes. Por otro lado, mediante los cálculos TD-DFT se puede evaluar el grado de implicación de estos orbitales frontera en cada una de las transiciones. Así, en el caso del modelo $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(2,2\text{-bipy})_2]$ (**30a**), el orbital ocupado de más alta energía HOMO está mayoritariamente localizado (82%) en los sustituyentes perhalofenilo C_6F_5 y en menor proporción (14%) en uno de los centros de oro(I). Otros orbitales ocupados de menor energía como HOMO-1, HOMO-2 y HOMO-3 presentan un carácter similar localizándose mayoritariamente en los grupos pentafluorofenilo y participando el átomo de oro en una contribución minoritaria. Por

otro lado, el orbital vacío de más baja energía LUMO está centrado mayoritariamente en el ligando 2,2'-bipiridina (93%) con una menor contribución del centro de plomo(II) (4%). Otros orbitales moleculares vacíos, como LUMO+1 y LUMO+2 muestran un carácter similar, si bien va aumentando la participación del centro de plomo(II) (figura 3.71 y tabla 3.26).

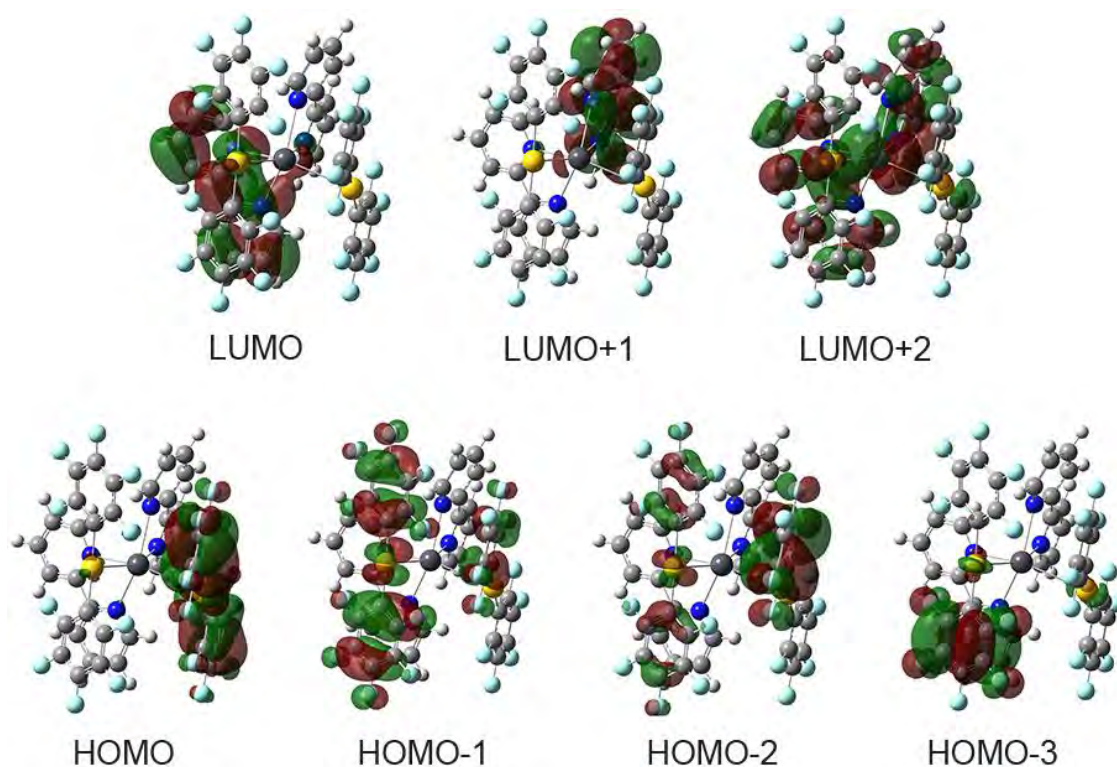


Figura 3.71. Orbitales frontera para el derivado **30a**.

Modelo	Orbital	Au1	(C ₆ F ₅)_1	Au2	(C ₆ F ₅)_2	Pb	2,2'-bipy
30a	LUMO(+2)	4	3	5	2	13	74
	LUMO(+1)	1	0	1	1	3	95
	LUMO	1	1	1	0	4	93
	HOMO	14	2	2	82	0	1
	HOMO(-1)	0	72	12	15	0	1
	HOMO(-2)	2	14	4	80	0	1
	HOMO(-3)	28	11	28	19	8	7

Tabla 3.26. Análisis de población para el modelo [Pb(Au(C₆F₅)₂)₂(2,2'-bipy)₂] (**30a**). Contribución (%) de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados del sistema.

El carácter de los orbitales frontera, en el caso del sistema modelo [Pb(Au(3,5-C₆Cl₂F₃)₂)₂(2,2'-bipy)₂] (**31a**), es similar al encontrado en el derivado **30a** (figura 3.72). Así, los orbitales HOMO y HOMO-1 están mayoritariamente localizados en los ligandos perhalofenilo enlazados al átomo de oro (76% y 72%, respectivamente) con una contribución minoritaria en el centro de oro(I) (12% y 14%, respectivamente). Mientras, el orbital HOMO-4 aparece localizado de forma mayoritaria en los centros de oro(I) (28% y 26%). Por otra parte, los orbitales LUMO y LUMO+1 están localizados principalmente en los ligandos nitrogenados (90% y 96%, respectivamente) con una mínima contribución del átomo de plomo(II) (5% y 2%, respectivamente). El análisis de población que recoge la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales frontera se muestra en la tabla 3.27.

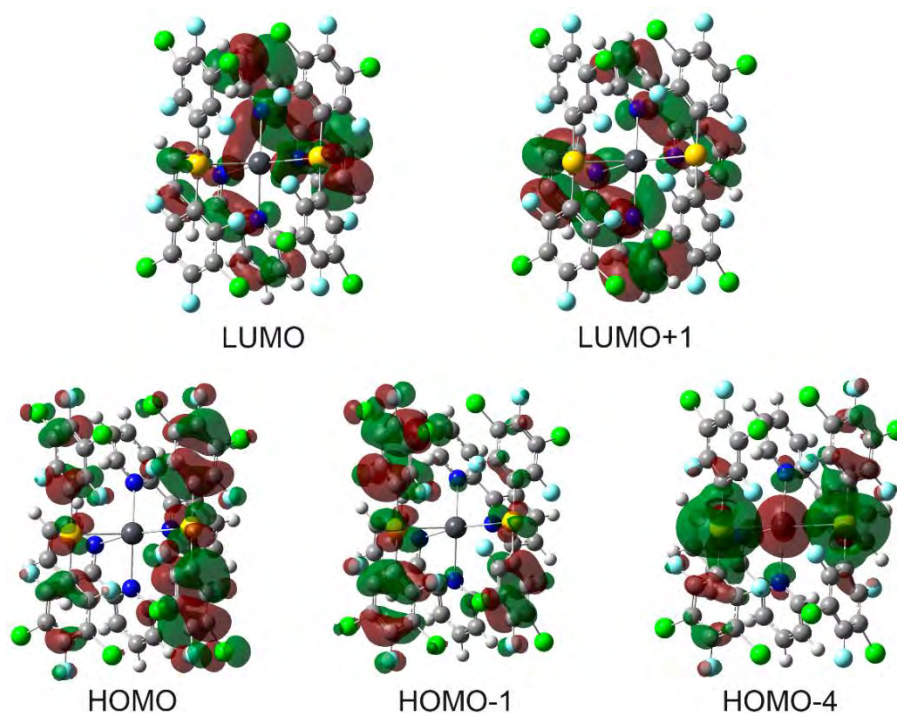


Figura 3.72. Orbitales frontera para el derivado **31a**.

Modelo	Orbital	Au1	(C ₆ Cl ₂ F ₃)_1	Au2	(C ₆ Cl ₂ F ₃)_2	Pb	2,2'-bipy
31a	LUMO(+1)	1	1	0	0	2	96
	LUMO	1	1	2	2	5	90
	HOMO	3	8	12	76	0	1
	HOMO(-1)	14	72	4	6	1	2
	HOMO(-4)	28	17	26	16	7	6

Tabla 3.27. Análisis de población para el modelo [Pb(Au(C₆Cl₂F₃)₂)₂(2,2'-bipy)₂] (**31a**). Contribución (%) de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados del sistema.

Las asignaciones teóricas para las excitaciones fueron realizadas mediante cálculos TD-DFT, obteniéndose en ambos casos las quince primeras excitaciones singlete-singlete permitidas para los modelos **30a** y **31a**.

Así, para el complejo $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(2,2\text{-bipy})_2]$ (**30a**) las transiciones con mayor fuerza del oscilador (ver tabla 3.28) indican una transferencia de carga desde los grupos pentafluorofenilo hasta los ligandos nitrogenados 2,2'-bipiridina, además de una importante participación de transiciones que se originan en el orbital HOMO-3, centrado en los átomos de oro(I), y se dirigen a los orbitales LUMO y LUMO+1 localizados en los ligandos nitrogenados. De la misma manera, en el caso del derivado $[\text{Pb}(\text{Au}(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2)_2(2,2\text{-bipy})_2]$ (**31a**) aparece una importante participación de transiciones que se originan en el orbital HOMO-4, centrado principalmente en los centros de oro(I), y se dirigen a los orbitales LUMO y LUMO+1 localizados en los ligandos 2,2'-bipiridina con una pequeña contribución adicional del centro de plomo(II) (tabla 3.29).

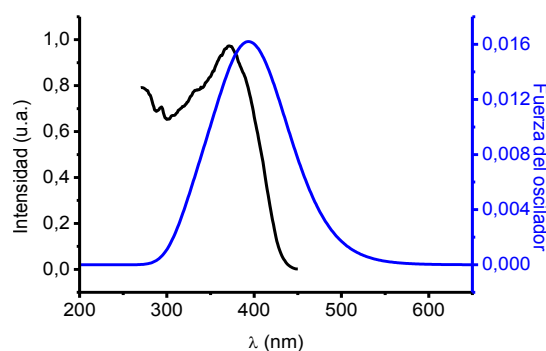


Figura 3.73. Espectro experimental de excitación del complejo **30** en estado sólido (línea negra) y espectro teórico del modelo **30a** (línea azul).

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_1$	416.8	0.0125	HOMO(-1) \rightarrow LUMO (75.3) HOMO(-2) \rightarrow LUMO (12.1)
$S_0 \rightarrow S_5$	400.2	0.0130	HOMO(-3) \rightarrow LUMO (31.7) HOMO \rightarrow LUMO (24.8) HOMO \rightarrow LUMO(+1) (25.1)
$S_0 \rightarrow S_7$	385.2	0.0122	HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+1) (54.5) HOMO(-2) \rightarrow LUMO (30.3)
$S_0 \rightarrow S_{15}$	339.4	0.0162	HOMO(-7) \rightarrow LUMO (33.6) HOMO \rightarrow LUMO(+2) (45.7)

Tabla 3.28. Excitaciones teóricas singlete para el modelo **30a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

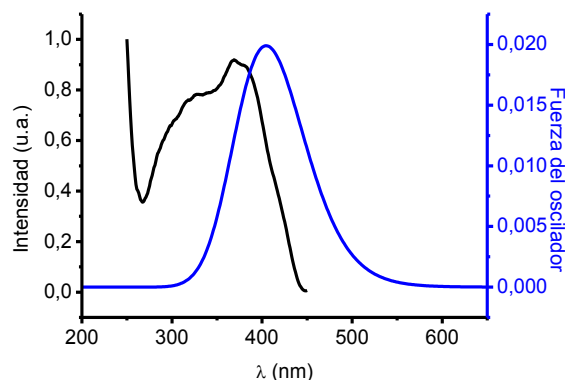


Figura 3.74. Espectro experimental de excitación del complejo **31** en estado sólido (línea negra) y espectro teórico del modelo **31a** (línea azul).

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_2$	413.3	0.0085	HOMO(-1) \rightarrow LUMO (58.9) HOMO(-1) \rightarrow LUMO(+1) (21.7)
$S_0 \rightarrow S_3$	409.9	0.0199	HOMO(-4) \rightarrow LUMO (46.6) HOMO(-1) \rightarrow LUMO(+1) (32.1)
$S_0 \rightarrow S_4$	407.8	0.0101	HOMO(-4) \rightarrow LUMO(+1) (44.3) HOMO \rightarrow LUMO(+1) (28.0)

Tabla 3.29. Excitaciones teóricas singlete para el modelo **31a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Como se puede observar en las figuras 3.73 y 3.74, en ambos casos, las excitaciones teóricas más intensas muestran que los perfiles aparecen a valores ligeramente mayores que los experimentales, aunque la concordancia entre ambos es muy buena. Sin embargo, tanto las excitaciones teóricas como las experimentales siguen una secuencia en energía (**30** > **31**) inversa a la capacidad dadora de los grupos perhalofenilo, ya que al aumentar esta propiedad, la transición desde estos grupos se favorece, lo que hace disminuir la energía de la transición (tabla 3.30).

	[Pb(Au(C ₆ F ₅) ₂) ₂ (2,2-bipy) ₂] (30)	[Pb(Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃) ₂) ₂ (2,2-bipy) ₂] (31)
λ_{exp} (nm)	370	380
λ_{calc} (nm)	394	405

Tabla 3.30. Valores de excitación teóricos y experimentales para los complejos **30** y **31**.

Por tanto, a partir del estudio de los orbitales moleculares para ambos modelos parece concluirse que el proceso de fluorescencia se puede deber a transiciones de transferencia de carga desde los ligandos perhalofenilo hasta el ligando 2,2'-bipiridina con una pequeña participación de los centros metálicos, que se hace más evidente en el centro de oro(I).

○ *Cálculos teóricos de los derivados 33-35.*

Asimismo, con la finalidad de obtener una mayor comprensión del comportamiento de los derivados **33-35**, también se ha llevado a cabo un estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de tres modelos teóricos: $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**33a**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**34a**) y C_6Cl_5 (**35a**)), construidos a partir de los resultados de difracción de rayos X (figura 3.75), y que representan la situación en estado sólido de dichos complejos.

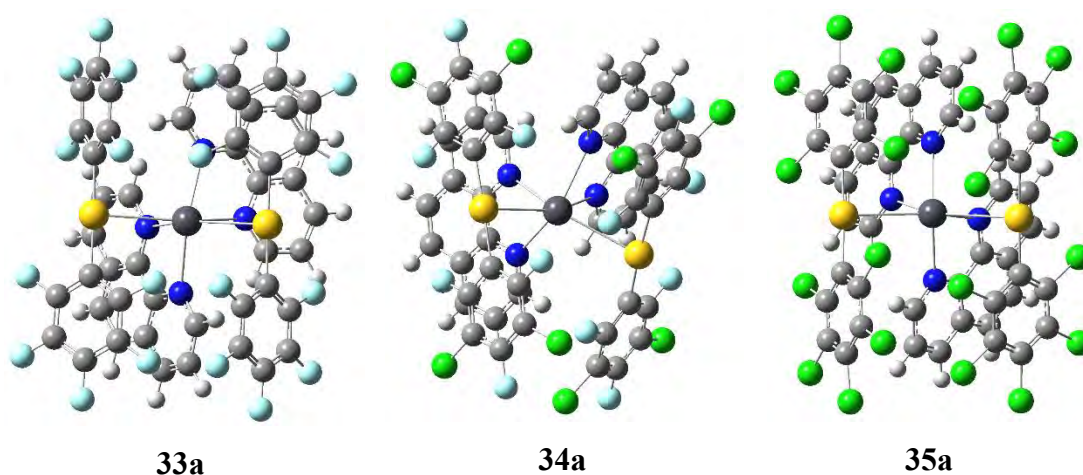


Figura 3.75. Modelos teóricos correspondientes a los modelos **33a** (izquierda), **34a** (centro) y **35a** (derecha).

Así, en un primer paso se han obtenido las estructuras electrónicas de los modelos **33a-35a** mediante cálculos puntuales DFT (figuras 3.76, 3.77 y 3.78). Del mismo modo, se ha estudiado la forma de los orbitales frontera de cada modelo y la contribución de cada parte de la molécula a éstos (tabla 3.31).

Como se observa en las figuras 3.76, 3.77 y 3.78, en los tres modelos los orbitales vacíos de menor energía (LUMO y LUMO+1) están centrados de forma mayoritaria en ambos ligandos nitrógeno-dadores 1,10-fenantrolina (tabla 3.31). Sin embargo, el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) así como los orbitales HOMO-1 y HOMO-5, en el modelo **33a**, se localizan principalmente en los grupos pentafluorofenilo, mientras que la mayor contribución del átomo de oro (58%) se encuentra localizada en el orbital HOMO-2. Por otra parte, como se puede apreciar en la tabla 3.31 y figura 3.77, en el modelo **34a**, solo participa uno de los dos fragmentos de oro, y en el que los orbitales HOMO, HOMO-1 y HOMO-2 se encuentran localizados en el ligando 3,5-diclorotrifluorofenilo, mientras que los átomos de oro participan de forma mayoritaria (59%) en el orbital HOMO-3. Por otro lado, a diferencia de los anteriores, en el modelo **35a** los orbitales HOMO y HOMO-3 se localizan mayoritariamente en los átomos de oro(I) (71%). Así, en este caso, son los orbitales HOMO-1 y HOMO-2 los que se localizan de forma mayoritaria en los grupos pentaclorofenilo, con una cierta contribución del átomo de oro(I).

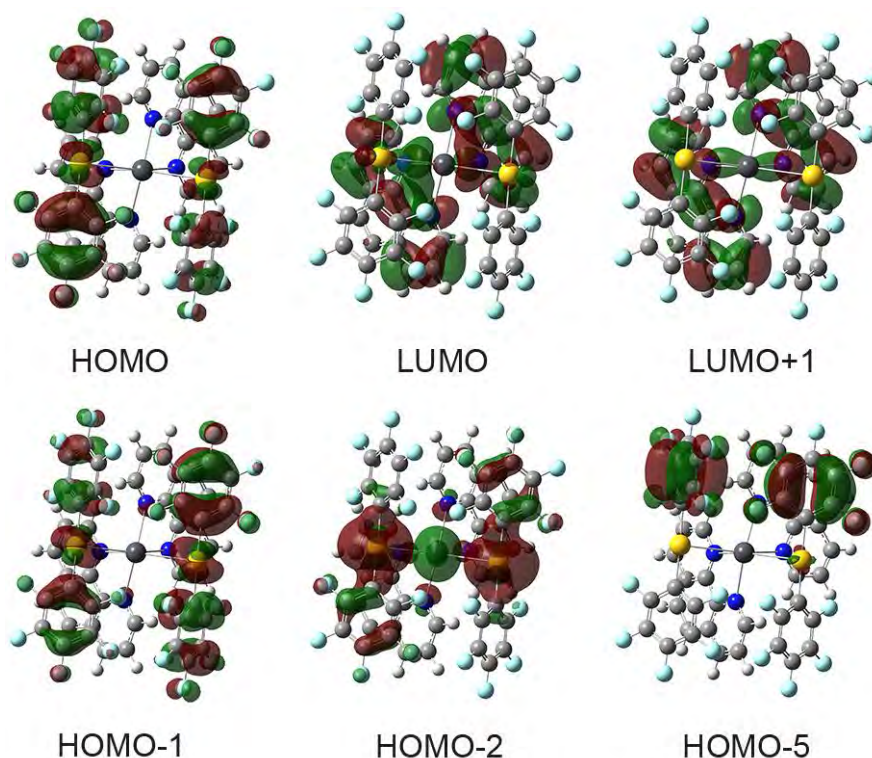


Figura 3.76. Orbitales frontera para el derivado **33a**.

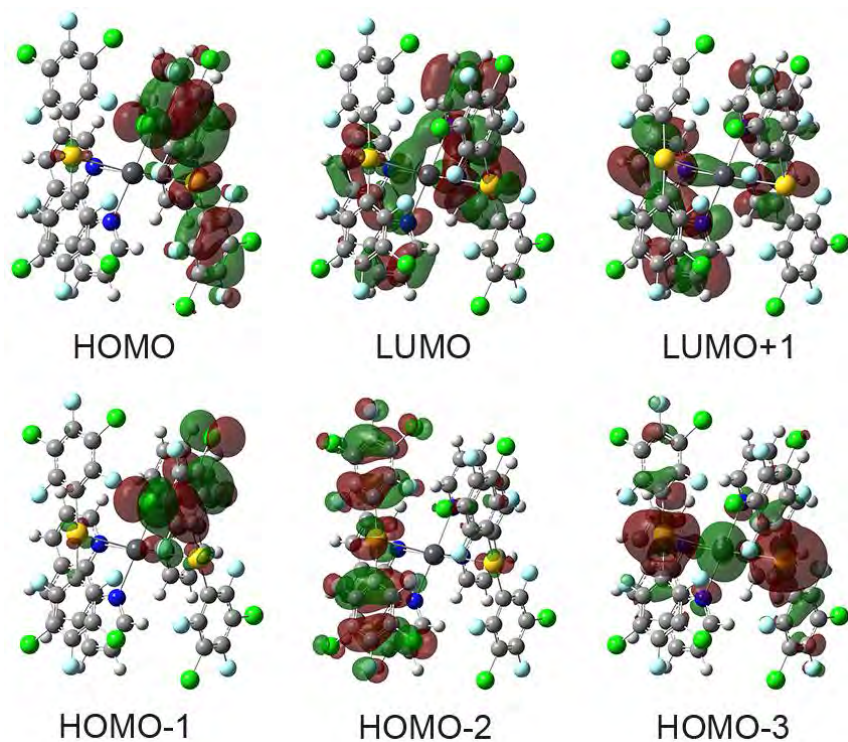


Figura 3.77. Orbitales frontera para el derivado 34a.

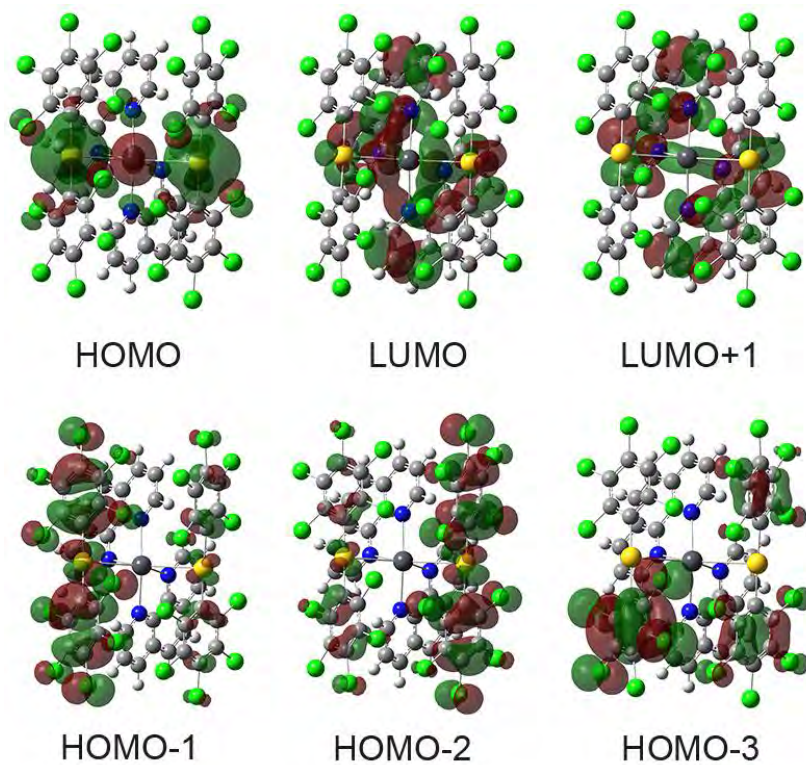


Figura 3.78. Orbitales frontera para el derivado 35a.

Modelo	Orbital	Au1	R_1	Au2	R_2	Pb	1,10-phen
33a	LUMO(+1)	0	0	0	0	1	98
	LUMO	1	1	1	1	5	90
	HOMO	6	33	9	51	0	0
	HOMO(-1)	12	48	8	30	1	2
	HOMO(-2)	29	15	29	15	7	5
	HOMO(-5)	1	38	0	61	0	0
34a	LUMO(+1)	0	1	0	0	2	97
	LUMO	1	1	2	2	5	89
	HOMO	1	1	10	86	1	1
	HOMO(-1)	1	1	3	94	0	1
	HOMO(-2)	16	77	3	2	1	1
	HOMO(-3)	28	15	31	12	9	6
35a	LUMO(+1)	2	2	2	2	7	86
	LUMO	0	0	0	1	2	97
	HOMO	35	11	36	11	3	3
	HOMO(-1)	13	76	1	9	0	0
	HOMO(-2)	1	9	13	75	0	1
	HOMO(-3)	35	14	35	14	0	3

Tabla 3.31. Análisis de población para los modelos teóricos $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**33**), 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**34**), C_6Cl_5 (**35**)). Contribución (%) de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados del sistema.

En un segundo paso de este estudio, se han realizado cálculos teóricos TD-DFT sobre los modelos **33a-35a** permitiéndonos obtener los valores de las energías correspondientes a las primeras excitaciones de tipo singlete-singlete, ya que según los resultados obtenidos en el apartado anterior, la emisión de estos derivados es muy probablemente de carácter fluorescente. Un análisis cuidadoso de la fuerza del oscilador y de la forma de los orbitales implicados en cada excitación, revela información muy significativa sobre las propiedades fotofísicas de estos complejos. Así, como se observa en la figura 3.79, se ha llevado a cabo una comparación entre el perfil de las excitaciones calculadas de manera teórica con el espectro de excitación experimental en estado sólido para el modelo **33a**, donde se aprecia un buen acuerdo, y por lo tanto, los orbitales involucrados en estas transiciones singlete podrían estar relacionados con el comportamiento fluorescente observado en el mismo. Además, de entre todas estas excitaciones, serán de mayor interés aquellas que presenten valores más altos de fuerza del oscilador, las cuales se describen en la tabla 3.32.

Así, un análisis de los orbitales implicados en las transiciones electrónicas de mayor fuerza del oscilador ($S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_7$) muestra que parten de los orbitales HOMO-2 y HOMO, respectivamente, localizados en los fragmentos bis(pentafluorofenilo)aurato, con una contribución mayoritaria de los centros de oro en el HOMO-2, mientras que el orbital HOMO está ubicado principalmente en los grupos pentafluorofenilo y llegan a los orbitales LUMO y LUMO+1, respectivamente, centrados en los ligandos 1,10-fenantrolina.

Estas excitaciones de carácter singlete podrían ser las responsables de la emisión fluorescente observada para el complejo **33** y, por lo tanto, provendría de una transición electrónica mezcla de una transferencia de carga desde el oro a los ligandos 1,10-fenantrolina $^1(\text{MLCT})$ junto con una transición desde los grupos perhalofenilo a los ligandos 1,10-fenantrolina $^1(\text{LLCT})$, lo que estaría de acuerdo con los resultados experimentales descritos en el apartado anterior.

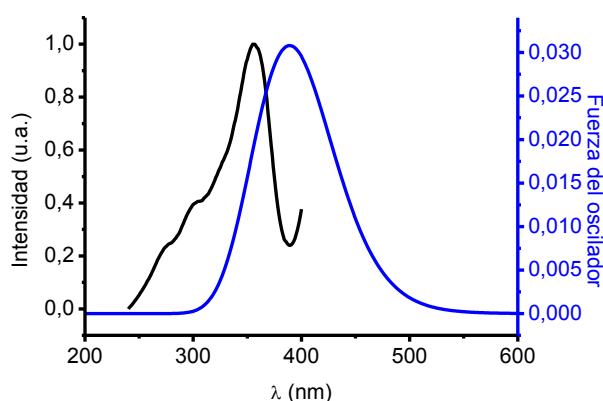


Figura 3.79. Espectro experimental de excitación del complejo **33** en estado sólido (línea negra) y espectro teórico del modelo **33a** (línea azul).

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_3$	396.7	0.0308	HOMO(-2) \rightarrow LUMO (75.6) HOMO(-1) \rightarrow LUMO (11.4)
$S_0 \rightarrow S_7$	382.7	0.0065	HOMO(-2) \rightarrow LUMO (16.5) HOMO(-1) \rightarrow LUMO (15.7) HOMO \rightarrow LUMO(+1) (37.3)
$S_0 \rightarrow S_4$	367.8	0.0061	HOMO(-5) \rightarrow LUMO (44.3)

Tabla 3.32. Excitaciones teóricas singlete para el modelo **33a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Por otro lado, en el modelo **34a**, tal y como se refleja en la tabla 3.33 y la figura 3.80, son tres las excitaciones que contribuyen con mayor fuerza del oscilador. Las excitaciones $S_0 \rightarrow S_4$ y $S_0 \rightarrow S_5$ que parten del orbital HOMO-3 centrado en los fragmentos bis(perhalofenil)aurato, con una contribución mayoritaria de los centros de oro, y la excitación $S_0 \rightarrow S_3$ que se origina en el orbital HOMO-2 centrado en uno de los dos fragmentos bis(perhalofenilo)aurato, pero ubicado principalmente en los grupos perhalofenilo. Todas ellas se dirigen a los orbitales LUMO y LUMO+1 centrados en los dos ligandos nitrogenados 1,10-fenantrolina. No obstante, como se puede observar por su mayor fuerza de oscilador, la mayor contribución es de la transición $S_0 \rightarrow S_4$.

Por lo tanto, al igual que en el caso anterior, se propone que la luminiscencia observada podría provenir de una transición electrónica que es mezcla de una transferencia de carga desde los centros de oro a los ligandos 1,10-fenantrolina $^1(\text{MLCT})$ junto con una transición desde los grupos perhalofenilo a los ligandos 1,10-fenantrolina $^1(\text{LLCT})$.

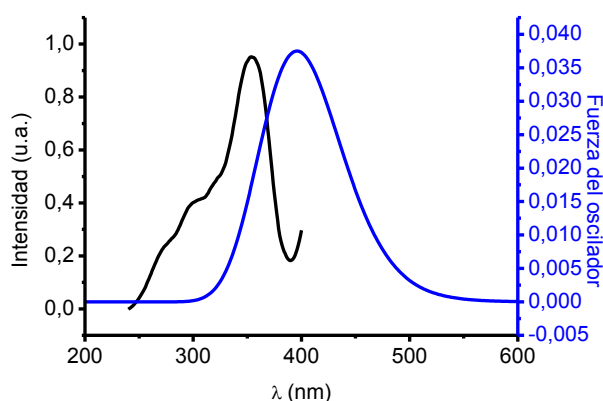


Figura 3.80. Espectro experimental de excitación del complejo **34** en estado sólido (línea negra) y espectro teórico del modelo **34a** (línea azul).

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_3$	401.3	0.0107	HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+1) (32.9) HOMO(-2) \rightarrow LUMO(+1) (43.1)
$S_0 \rightarrow S_4$	399.6	0.0375	HOMO(-3) \rightarrow LUMO (70.4) HOMO(-2) \rightarrow LUMO (15.1)
$S_0 \rightarrow S_5$	398.3	0.0133	HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+1) (37.6) HOMO(-2) \rightarrow LUMO(+1) (31.5)

Tabla 3.33. Excitaciones teóricas singlete para el modelo **34a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Por último, en el modelo **35a**, a diferencia de los otros dos, es una sola transición ($S_0 \rightarrow S_2$) la que contribuye de forma muy mayoritaria a la excitación singlete observada (tabla 3.34). Además, como se puede observar en la figura 3.81, la banda de excitación experimental de menor energía coincide con las excitaciones teóricas. Esta transición parte del orbital HOMO, localizado en el fragmento bis(pentaclorofenil)aurato, con una contribución mayoritaria de los centros de oro y llega al orbital LUMO+1 centrado principalmente en los ligandos 1,10-fenantrolina, con una mínima participación del átomo de plomo.

Por lo tanto, a diferencia de los anteriores, se propone que la luminiscencia observada podría provenir de una transición electrónica de transferencia de carga desde los centros de oro con una leve participación de los grupos pentaclorofenilo a los ligandos 1,10-fenantrolina 1 (MLCT) con una pequeña participación del centro de plomo.

Esta diferencia está de acuerdo con lo observado en el apartado anterior donde se describían las propiedades ópticas de los complejos **33-35**, ya que observamos que tanto en el complejo **33** como en el **34** a baja temperatura aparecían máximos a mayor energía probablemente debidos a la transición 1 (LLCT) que no se observa en el complejo **35**.

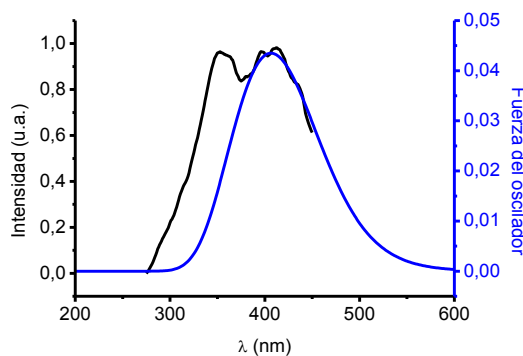


Figura 3.81. Espectro experimental de excitación del complejo **35** en estado sólido (línea negra) y espectro teórico del modelo **35a** (línea azul).

Exc.	λ_{calc} (nm)	f (s)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow S_2$	427.5	0.0435	HOMO \rightarrow LUMO(+1) (32.9)
$S_0 \rightarrow S_4$	400.9	0.0104	HOMO(-2) \rightarrow LUMO(+1) (27.4) HOMO(-1) \rightarrow LUMO (37.03)
$S_0 \rightarrow S_9$	380.61	0.0167	HOMO(-1) \rightarrow LUMO(+1) (25.2) HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+1) (48.3)

Tabla 3.34. Excitaciones teóricas singlete para el modelo **35a**. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

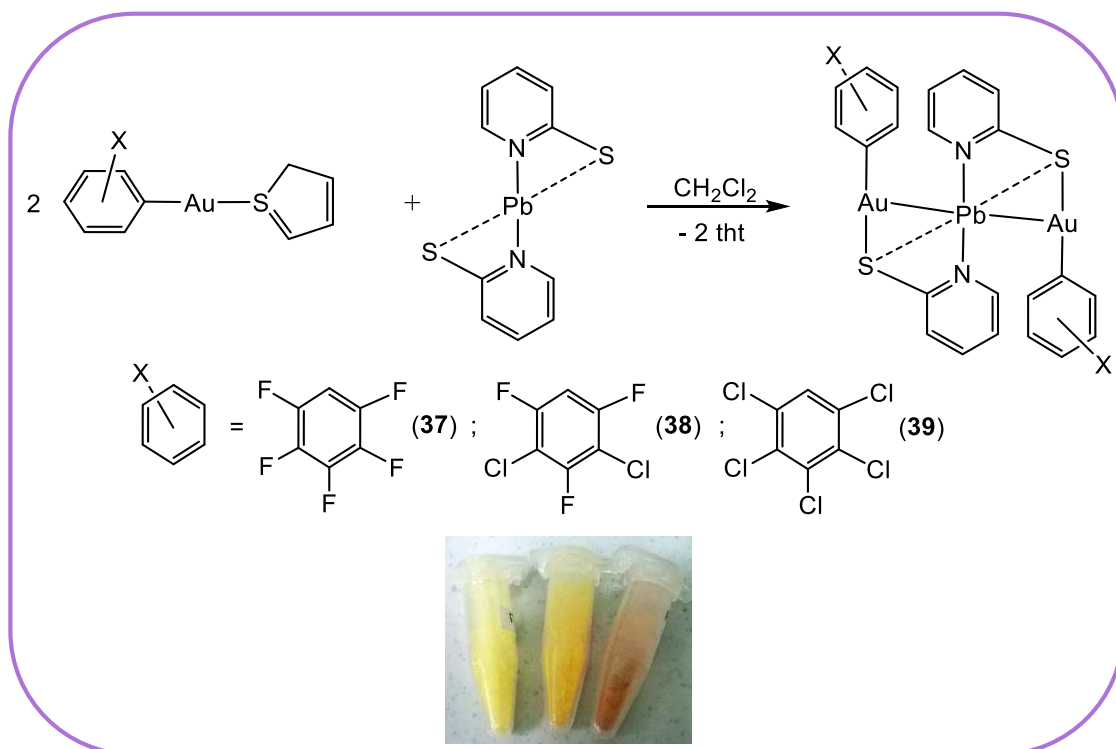
3.4 Síntesis de derivados heterometálicos de Au(I) y Pb(II) empleando $Pb(2-Spy)_2$ ($Spy = SC_5H_4N$) como precursor.

Por último, con el objetivo de diseñar una nueva familia de compuestos de heterometálicos de oro y plomo, en esta parte del capítulo, empleamos como precursor de plomo la sal neutra bis(piridina-2-tiolato)plomo(II) ($Pb(2-Spy)_2$). Asimismo, el precursor de oro empleado es el complejo neutro $[AuR(tht)]$ ($R = C_6F_5, C_6Cl_2F_3, C_6Cl_5$). Por tanto, en este caso la estrategia sintética que se lleva a cabo es una reacción de desplazamiento, en vez de una transmetalación como hemos realizado hasta el momento.

Además, de nuevo, cambiamos los grupos arilo unidos al centro de oro(I), manteniendo el resto de la molécula invariable, con el fin de estudiar cómo afectan estos cambios en las propiedades fotofísicas.

3.4.1 Síntesis, caracterización espectroscópica y estructural de los derivados de estequiometría $[Au_2PbR_2(2-Spy)_2]$ ($R = C_6F_5$ (37**); $R = C_6Cl_2F_3$ (**38**); $R = C_6Cl_5$ (**39**)) y $[Au_2Pb(2-Spy)_4]$ (**40**).**

Los complejos trinucleares $[Au_2PbR_2(2-Spy)_2]$ ($R = C_6F_5$ (**37**); $R = C_6Cl_2F_3$ (**38**); $R = C_6Cl_5$ (**39**)) se obtuvieron, en alto rendimiento, como sólidos amarillo (**37**), naranja (**38**) y rojo (**39**), por tratamiento de una suspensión de $Pb(Spy)_2$ en diclorometano con dos equivalentes del precursor neutro de oro $[AuR(tht)]$ ($R = C_6F_5, C_6Cl_2F_3, C_6Cl_5$), produciéndose el desplazamiento del ligando lábil tht y la coordinación del átomo de azufre del ligando bidentado al centro de oro(I), tal y como se observa en la ecuación 3.7. Tras dos horas en agitación, las disoluciones de color amarillo intenso se evaporan a mínimo volumen mediante vacío y se adiciona *n*-hexano como precipitante. Estos compuestos son muy estables al aire y a la humedad, y son muy solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos, como tetrahidrofurano, acetona, acetonitrilo, diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, e insolubles en éter dietílico y *n*-hexano.



Ecuación 3.7. Síntesis de los complejos **37-39**.

Los espectros de IR de los compuestos $[\text{Au}_2\text{PbR}_2(\text{2-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**37**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**38**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**39**)) muestran, entre otras, las absorciones correspondientes a los grupos perhalofenilo unidos al centro de oro(I) a 1504 (f), 958 (f) y 797 (f) cm^{-1} en el caso del derivado **37**; a 1580 (m), 1055 (m) y 776 (m) cm^{-1} , para el derivado **38**; y a 670 (f) y 839 (m) cm^{-1} , en el caso del derivado **39**.^[41] Además, en todos ellos aparecen las bandas características de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{S})$ en torno a 1600 (m) y 630 (d) cm^{-1} , respectivamente, asociadas al ligando piridina-2-tiolato (ver parte experimental).

En sus espectros de RMN de ^1H empleando diclorometano deuterado como disolvente, se observan cuatro señales correspondientes a los protones del ligando piridina-2-tiolato a 7.06 ppm (1H, H_5), 7.27 ppm (1H, H_3), 7.50 ppm (1H, H_4) y 8.33 ppm (1H, H_6), para el complejo **37**; y a 7.03 ppm (1H, H_5), 7.24 ppm (1H, H_3), 7.46 ppm (1H, H_4) y 8.29 ppm (1H, H_6), para el complejo **38**; mientras que en el derivado **39** aparecen dos señales a 7.03 ppm (2H, $\text{H}_{5,3}$) y 7.52 ppm (2H, $\text{H}_{4,6}$) ya que las señales correspondientes a los protones 3 y 5, y 4 y 6 se solapan (figura 3.82).

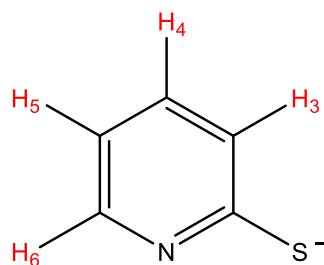


Figura 3.82. Asignación de los átomos de hidrógeno correspondientes al ligando piridina-2-tiolato.

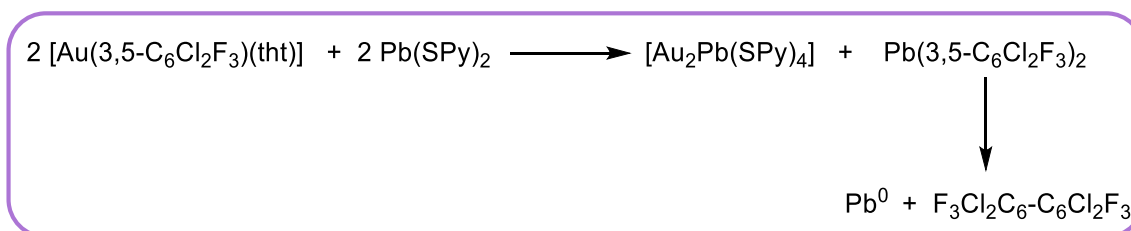
Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F del derivado **37** muestra tres señales a -115.5, -159.7 y -162.7 ppm, correspondientes a los átomos de flúor del ligando C_6F_5^- en posición *orto*, *para* y *meta*, respectivamente. Mientras, en el espectro del derivado **38** únicamente aparecen dos señales a -89.1 y -116.4 ppm correspondientes a los átomos de flúor en *orto* y *para* del ligando $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$, respectivamente. En este caso no es posible definir la multiplicidad de las señales ya que aparecen señales anchas y poco definidas (ver parte experimental).

Por último, los espectros de masas MALDI-TOF(+) en DCTB de todos ellos, muestran los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuPb}(2\text{-Spy})_2]^+$ y $[\text{Au}_2\text{Pb}(2\text{-Spy})_3]^+$ a $m/z = 625$ y 932 , respectivamente. Además, en los espectros de los complejos **37** y **38** se aprecian los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{C}_6\text{F}_5)(2\text{-Spy})_2]^+$ y $[\text{Au}_2\text{Pb}(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(2\text{-Spy})_2]^+$ a $m/z = 989$ (10%) y 1021 (7%), respectivamente, lo cual nos confirma la presencia de ambos centros metálicos, oro(I) y plomo(II), en los complejos.

Por otra parte, no se consiguieron cristales adecuados para la determinación de las estructuras de los compuestos **37-39** por difracción de rayos X, lo que impide establecer afirmaciones inequívocas acerca de su disposición estructural, si bien los datos analíticos y espectroscópicos sí sugieren la naturaleza de estas especies, confirmando una estequiometría $[\text{Au}_2\text{PbR}_2(2\text{-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**37**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**38**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**39**)), en la que el ligando bidentado piridina-2-tiolato actúa como puente entre los centros de oro(I) y plomo(II).

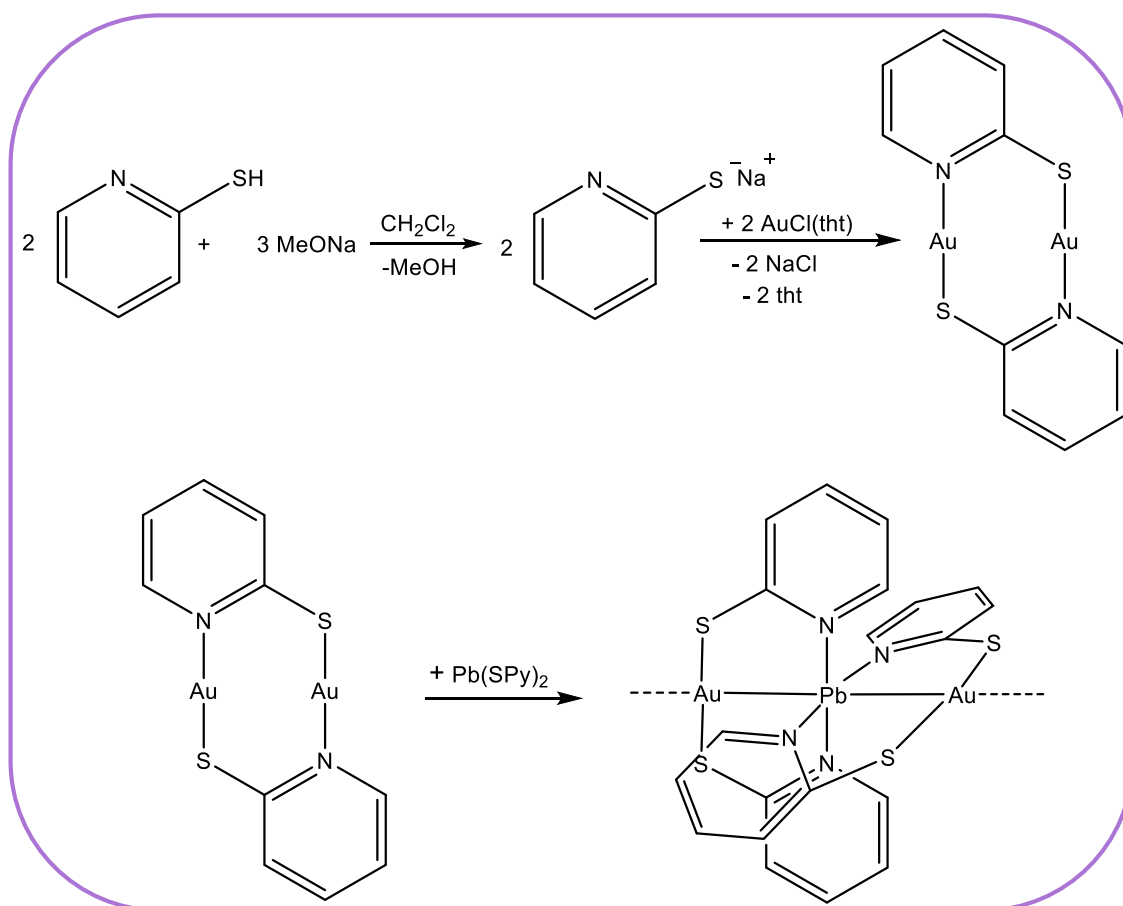
No obstante, en el intento de obtener monocristales del complejo **38**, obtuvimos un cristal de color naranja apto para su estudio mediante difracción de rayos X. Tras la resolución de la estructura obtuvimos un nuevo compuesto de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Pb}(2\text{-Spy})_4]$ (**40**), producto de una reorganización en el medio de cristalización, que da lugar

también al compuesto $[\text{Pb}(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2]$ que se descompone obteniéndose Pb metal, que se observa en el tubo de cristalización (**ecuación 3.8**).



Ecuación 3.8.

Así pues, a la vista de este resultado, nos propusimos la síntesis de dicho complejo mediante una reacción directa. Para ello, llevamos a cabo una reacción en tres etapas, en condiciones de atmósfera inerte y a temperatura ambiente. En la primera etapa, se produce la desprotonación de la 2-mercaptopiridina por adición de exceso de metóxido de sodio a una disolución amarilla de 2-mercaptopiridina en diclorometano. Tras media hora de agitación la disolución se torna transparente y se añade $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ en cantidad equimolecular, produciéndose el desplazamiento del ligando lábil tht y la precipitación inmediata del cloruro de sodio que se elimina por filtración, obteniendo una disolución amarilla que contiene el dímero $[\text{Au}_2(\text{Spy})_2]$. Este último se utiliza *in situ* en la tercera etapa, en la que se adiciona la sal de plomo $[\text{Pb}(\text{Spy})_2]$ en relación molar 1:1, produciéndose la inserción del átomo de plomo entre los centros de oro y coordinándose a los átomos de nitrógeno de la piridina, mientras que el oro se coordina a los átomos de azufre del ligando piridina-2-tiolato (ver discusión estructural). Después de cuatro horas en agitación la disolución amarilla se evapora a mínimo volumen y se precipita con éter dietílico obteniéndose el complejo **40** como un sólido amarillo (ver esquema 3.1).



Esquema 3.1. Síntesis del derivado $[\text{Au}_2\text{Pb}(2\text{-Spy})_4]$ (**40**).

El derivado $[\text{Au}_2\text{Pb}(2\text{-Spy})_4]$ (**40**) es estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente en estado sólido y es soluble en los disolventes orgánicos más habituales como acetona, tetrahydrofurano, acetonitrilo y diclorometano, e insoluble en éter dietílico y *n*-hexano. Su espectro de infrarrojo muestra, entre otras absorciones, las bandas características de las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}-\text{S})$ a 1576 (f) y 630 (d) cm^{-1} , respectivamente, asociadas al ligando piridina-2-tiolato (ver parte experimental).

En su espectro de RMN de ^1H en cloroformo deuterado se observan las señales asociadas a los protones del anillo aromático en el ligando piridina-2-tiolato a 7.16 ppm (t, 1H, H₅), 7.67 ppm (t, 1H, H₃), 7.70 ppm (t, 1H, H₄) y 8.30 ppm (t, 1H, H₆) (figura 3.82).

Por último, el espectro de masas MALDI-TOF(+) muestra los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{AuPb}(\text{Spy})_2]^+$, $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{Spy})_3]^+$, $[\text{AuPb}_2(\text{Spy})_4]^+$ y $[\text{Au}_3\text{Pb}(\text{Spy})_4]^+$ a $m/z = 625$ (40%), 932 (100%), 1053 (47%) y 1239 (80%), respectivamente, mientras el espectro de masas MALDI-TOF(-) exhibe el pico correspondiente al fragmento $[\text{Au}_2(\text{Spy})_3]^-$ a $m/z = 724$ (40%).

Compuestos	¹ H-RMN (δ/ppm)	¹⁹ F-RMN (δ/ppm)	Masas <i>m/z</i>
37^a	7.06 [1H, H ₅] 7.27 [1H, H ₃] 7.50 [1H, H ₄] 8.33 [1H, H ₆]	-115.5 [2F, F _o] -159.7 [1F, F _p] -162.7 [2F, F _m]	[Au ₂ Pb(C ₆ F ₅)(2-Spy) ₂] ⁺ 989 (10%)
38^a	7.03 [1H, H ₅] 7.24 [1H, H ₃] 7.46 [1H, H ₄] 8.29 [1H, H ₆]	-89.12 [2F, F _o] -117.47 [1F, F _p]	[Au ₂ Pb(C ₆ Cl ₂ F ₃)(2-Spy) ₂] ⁺ 1021 (7%)
39^a	7.03 [2H, H _{5,3}] 7.52 [2H, H _{4,6}]		[AuPb(2-Spy) ₂] ⁺ 625 (52%)
40^b	7.16 [1H, H ₅] 7.67 [1H, H ₃] 7.70 [1H, H ₄] 8.30 [1H, H ₆]		[Au ₂ Pb(2-Spy) ₃] ⁺ 932 (100%)

a. En diclorometano deuterado.

b. En cloroformo deuterado.

Tabla 3.35. Datos espectroscópicos de los compuestos **37-40**.

Finalmente, como hemos comentado anteriormente, se consiguieron monocristales aptos para determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X del derivado [Au₂Pb(2-Spy)₄] (**40**) (en la tabla 3.36 se recogen las distancias y ángulos más importantes correspondientes a esta estructura cristalina), la cual es muy similar a la descrita para el complejo [Au₂Pb(MTP)₄] (MTP = [CH₂P(S)Ph₂]⁻), obtenida por el Prof. Fackler.^[1]

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 40			
Au(1)-Pb(1)	2.8962(11)	N(2)-Pb(1)	2.585(17)
Pb(1)-Au(2)	2.8504(11)	S(3)-Au(2)	2.315(6)
S(1)-Au(1)	2.300(7)	S(4)-Au(2)	2.289(6)
S(2)-Au(1)	2.297(7)	N(4)-Pb(1)	2.64(2)
N(1)-Pb(1)	2.640(18)	N(3)-Pb(1)	2.71(2)
Pb(1)-Au(2)-Au(1)	164.52(4)	N(1)-Pb(1)-N(3)	83.5(15)
N(3)-Pb(1)-N(4)	132.1(7)	N(4)-Pb(1)-N(2)	77.6(8)
N(2)-Pb(1)-N(1)	74.7(7)		

Tabla 3.36. Distancias (Å) y ángulos (°) más importantes del derivado **40**.

Tal y como muestra la figura 3.83, la estructura está formada por unidades trinucleares constituidas por un átomo de plomo central y dos átomos de oro laterales, unidos entre sí a través de interacciones Au(I)-Pb(II) soportadas cada una por dos ligandos piridina-2-tiolato que actúan como puente entre los dos tipos de centros metálicos, coordinándose los átomos de azufre al átomo de oro(I) y los de nitrógeno al centro de plomo(II). Las distancias Au(I)-Pb(II) difieren bastante, siendo 2.8962(11) y 2.8504(11) Å. Estas distancias son bastante más cortas que la suma de radios metálicos de oro(I) y plomo(II) (3.185 Å)^[43] y, similares, una de ellas, o incluso algo más cortas, la otra, que las encontradas para el complejo [Au₂Pb(MTP)₄], de 2.896(1) y 2.963(2) Å. Asimismo, el átomo de plomo(II) exhibe una geometría octaédrica distorsionada con los dos átomos de oro ocupando posiciones *trans*, y los cuatro átomos de nitrógeno en posición *cis* a los mismos, siendo los ángulos Au1-Pb1-Au2, N1-Pb1-N2, N2-Pb1-N4, N4-Pb1-N3 y N3-Pb1-N1 de 164.8(4)°, 74.7(7)°, 77.6(8)°, 132.1(7)° y 83.5(15)°, respectivamente. Las distancias Pb(II)-N se encuentran entre 2.585(17) y 2.710(6) Å, dentro del rango observado en complejos de plomo con ligandos piridina.^[4,5,69]

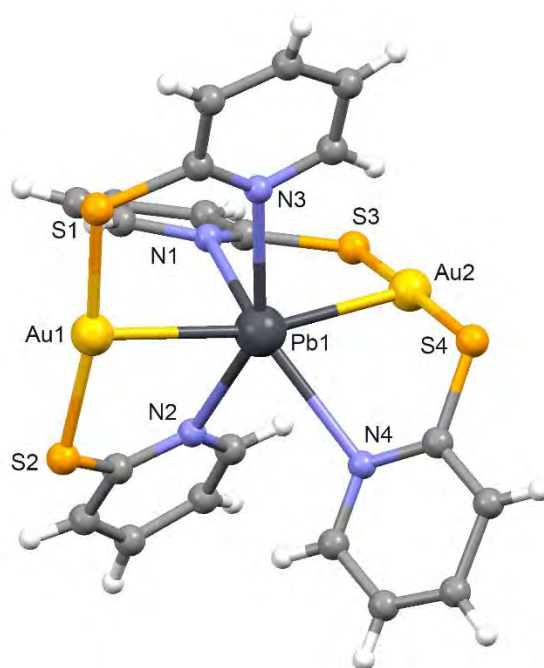


Figura 3.83. Unidad trinuclear del complejo [Au₂Pb(2-Spy)₄] (40).

Las unidades trinucleares Au-Pb-Au se conectan entre sí a través de interacciones aurofílicas no soportadas, generando un polímero unidimensional. La distancia Au(I)⋯Au(I) intermolecular es 2.9298(11) Å, inferior a la encontrada en la estructura del compuesto del Prof. Fackler, que era de 3.149(2) Å, y dentro del rango de distancias

Au-Au encontradas en estructuras de compuestos polímeros del tipo $[\text{Au}_2\text{M}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}_2]_n$.^[68,70-72] Como se aprecia en la figura 3.84, la cadena que forman los centros metálicos se gira formando ángulos Pb-Au1-Au2' de $92.21(3)^\circ$ debido a la existencia de interacciones Pb1-S4 y S2-S3, con distancias de 3.313 \AA y 3.59 \AA , respectivamente (suma de radios de Van der Waals: Pb(II) + S = 3.82 \AA y S + S = 3.60 \AA).^[42]

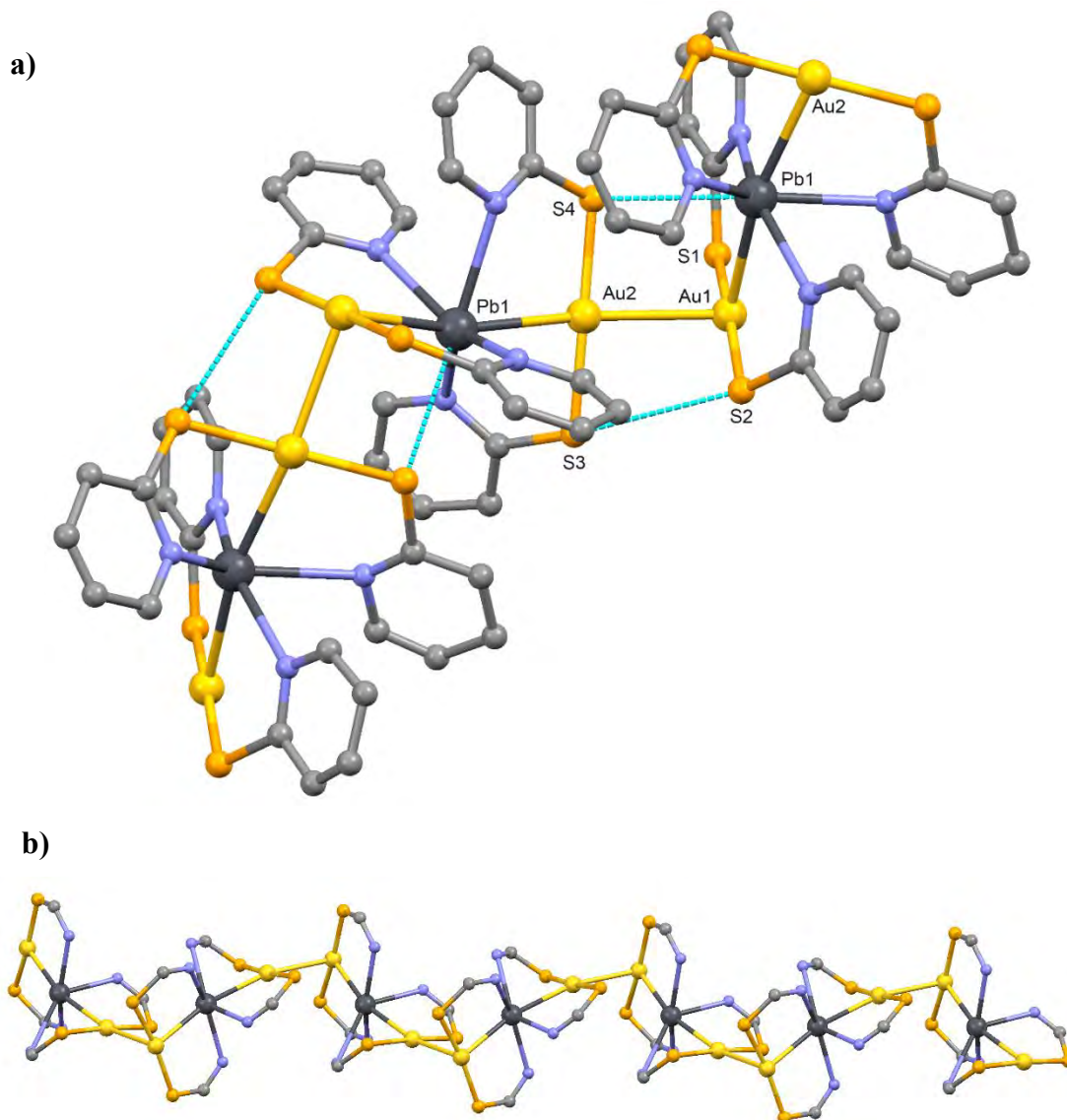


Figura 3.84. a) Cadena polimérica del complejo $[\text{Au}_2\text{Pb}(2\text{-Spy})_4]$ (**40**) construida a través de contactos de $\text{Au}\cdots\text{Au}$. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. b) Esqueleto metálico junto con los átomos que forman los metalaciclos.

3.4.2 Estudio de las propiedades ópticas.

Como ya hemos comentado, una de las características que presentan los compuestos con interacciones intermetálicas Au(I)···Pb(II) es la de mostrar fotoluminiscencia y en estos compuestos también aparece esta propiedad. Por ello, nos propusimos realizar un estudio de la luminiscencia, en primer lugar, de las especies $[\text{Au}_2\text{PbR}_2(2\text{-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**37**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**38**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**39**)), con el objetivo de analizar las variaciones producidas en las propiedades ópticas como consecuencia del cambio de grupo perhalofenilo y, en segundo lugar, del derivado $[\text{Au}_2\text{Pb}(2\text{-Spy})_4]$ (**40**).

- *Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[\text{Au}_2\text{PbR}_2(2\text{-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**37**); $\text{R} = 3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**38**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**39**)).*

En primer lugar, se han realizado las medidas de absorción UV-Visible de los derivados **37-39** en disolución de diclorometano desoxigenado y a una concentración de $7.5 \cdot 10^{-5}$ M; así como del precursor de plomo, $\text{Pb}(\text{Spy})_2$, cuya disolución está en una concentración que permita su solubilidad total, debido a que es sólo parcialmente soluble en diclorometano. Tal y como se observa en la figura 3.85, en los tres casos se aprecian dos bandas en torno a 230 y 280 nm, similares a las presentes en el espectro de su precursor de plomo y que podrían asignarse a transiciones intraligando $\pi\text{-}\pi^*$ en los grupos piridina-2-tiolato, en los grupos perhalofenilo^[36] o a transiciones de transferencia de carga entre estos grupos y los centros metálicos.^[70,73] Además, se aprecia una tercera banda de baja intensidad que se desplaza hacia menores energías cuánto menor es el número de átomos de flúor en el ligando perhalofenilo, apareciendo a 364 nm para el derivado **37**, a 368 nm para el complejo **38** y a 374 nm para el **39**, lo cual apunta a transiciones previsiblemente prohibidas y que podrían involucrar a transiciones con participación de orbitales de los grupos perhalofenilo que actúan como dadores de densidad electrónica.

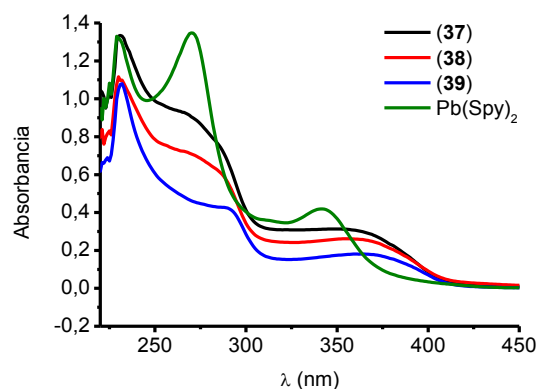


Figura 3.85. Espectros de absorción en disolución de diclorometano desoxigenado a una concentración de $7.5 \cdot 10^{-5}$ M a temperatura ambiente de los derivados $[\text{Au}_2\text{PbR}_2(2\text{-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**37**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**38**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**39**)) y del precursor $[\text{Pb}(2\text{-Spy})_2]$.

Por otro lado, como muestra la figura 3.86, se han registrado los espectros de ultravioleta visible en estado sólido de estos compuestos. Todos ellos muestran una banda ancha a 258 nm que podría asignarse a transiciones intraligando $\pi\text{-}\pi^*$ en los grupos piridina-2-tiolato, además de a los grupos perhalofenilo o a transiciones de transferencia de carga entre estos grupos y los centros metálicos. También, aparece una segunda banda en torno a 323 nm cuya cola se desplaza a mayores longitudes de onda cuánto menor es el número de átomos de flúor en el ligando perhalofenilo, llegando hasta 481 nm en el derivado **37**, 517 nm en el complejo **38** y 570 nm en el compuesto **39**. Éstas, como ocurría en el caso de los espectros en disolución, probablemente involucran transiciones singlete-triplete prohibidas, en las que participan orbitales de los grupos perhalofenilo en bandas de transferencia de carga.

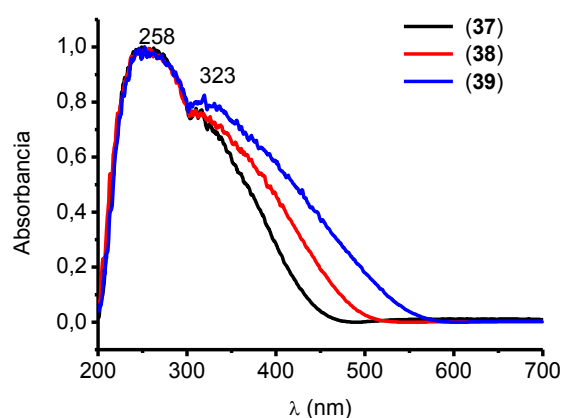


Figura 3.86. Espectros de absorción en estado sólido a temperatura ambiente de los derivados $[\text{Au}_2\text{PbR}_2(2\text{-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**37**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**38**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**39**)).

A continuación, por un lado, se registraron los espectros de excitación y emisión de los complejos **37-39** a temperatura ambiente y baja temperatura en estado sólido, cuyos resultados quedan recogidos en la tabla 3.37 y figura 3.87. Así, en los tres casos, al irradiar con luz ultravioleta a temperatura ambiente, el espectro de emisión muestra una única banda con máximos a 608 (**37**), 625 (**38**) y 677 nm (**39**); mientras que, sus espectros de excitación exhiben máximos a 480, 515 y 530 nm, respectivamente. Como se puede apreciar, tanto los máximos de excitación como de emisión se desplazan hacia menores energías al sustituir los átomos de flúor del anillo perhalofenilo por átomos de cloro.

Por otro lado, se ha medido la luminiscencia en estado sólido del precursor de plomo, $\text{Pb}(\text{Spy})_2$, cuyo espectro a temperatura ambiente muestra una banda de emisión a 530 nm (exc. 425 nm), observando que no coincide con las bandas de nuestros productos. Por su parte, los precursores de oro utilizados en su síntesis $[\text{AuR}(\text{tht})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5) también presentan luminiscencia tanto en estado sólido como en disolución (tabla 3.37),^[36] mostrando una única banda de emisión que se asigna a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ que involucran a los anillos perhalofenílicos y que no se observan en los derivados heterometálicos. En la siguiente tabla se recogen los valores obtenidos para los tres complejos de oro(I) de partida y para los derivados **37-39**.

Compuesto	Sólido ^a		Disolución
	T amb.	77 K	
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$	414 (300)	460 (360)	337 (274)
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{tht})]$	428 (300)	443 (360)	337 (275)
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{tht})]$	467 (300)	477 (363)	338 (282)
37	608 (482)	619 (480)	482 (400)
38	625 (515)	633 (488)	492 (435)
39	677 (580)	701 (530)	513 (450)

a. Longitud de onda en nm. Entre paréntesis λ de excitación.

Tabla 3.37. Datos de las propiedades ópticas de los precursores $[\text{AuR}(\text{tht})]$ y de los derivados **37-39**.

Teniendo en cuenta estos datos y la zona del espectro donde aparecen los máximos de emisión (entre 600 y 700 nm) de nuestros productos parece desprenderse que la luminiscencia de estos derivados está condicionada por la presencia de interacciones

intermetálicas Au(I)⋯Au(I) y Au(I)⋯Pb(II),^[70,74,75] y en las que la presencia del grupo arilo con distinta capacidad dadora condiciona la zona de emisión.

Los tiempos de vida de los derivados **37-39** en estado sólido a temperatura ambiente se ajustan a un decaimiento biexponencial con valores del rango de microsegundos $\{[\tau_1 = 0.32 \mu\text{s} (47\%), \tau_2 = 1.23 \mu\text{s} (53\%) (R^2 = 1.1) (\mathbf{37})] [\tau_1 = 0.31 \mu\text{s} (42\%), \tau_2 = 1.5 \mu\text{s} (58\%), (R^2 = 1.1) (\mathbf{38})] [\tau_1 = 0.27 \mu\text{s} (39\%), \tau_2 = 1.2 \mu\text{s} (61\%), (R^2 = 1.0) (\mathbf{39})]\}$. Este hecho, junto con los largos desplazamientos de Stokes observados parece indicar que se trata de procesos fosforescentes.

Como era de esperar, en estos compuestos se produce una variación de la luminiscencia en estado sólido con la temperatura. Tal y como se aprecia en la figura 3.87, un descenso de la temperatura produce un desplazamiento del máximo de emisión a menores valores de energía, hecho que puede explicarse admitiendo que los orbitales frontera aparecen como resultado de la interacción entre los centros metálicos. Así, al descender la temperatura se produce una compresión de la estructura y, por tanto, una disminución de la distancia de interacción, lo que conlleva una reducción de la diferencia de energía entre los orbitales frontera.

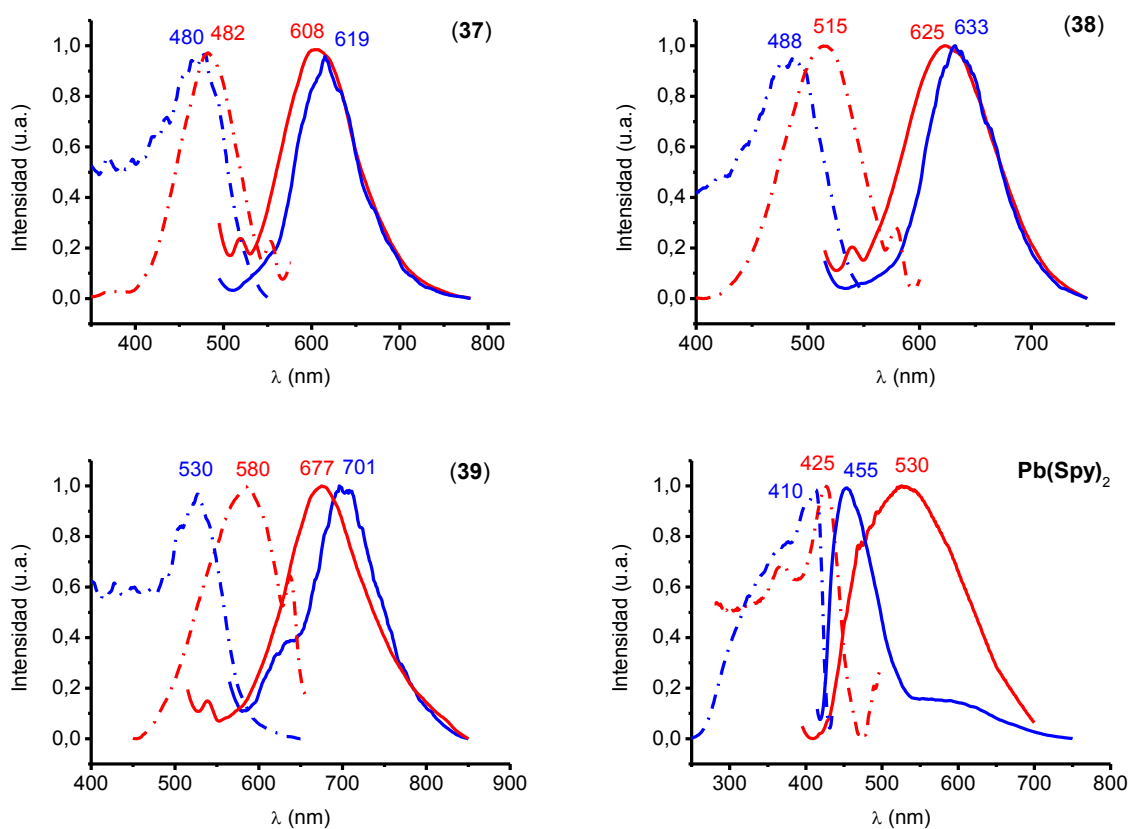


Figura 3.87. Espectros de excitación y de emisión en estado sólido a temperatura ambiente (rojo) y a 77K (azul) de los derivados **37-39** y del precursor de plomo [Pb(Spy)₂].

En consecuencia, con lo mostrado hasta el momento, la luminiscencia de estos derivados parece estar influida por la presencia de interacciones intermetálicas. Ahora bien, el papel de los ligandos perhalofenilo unidos al centro de oro(I) en el estado excitado no puede ser excluido, ya que como hemos visto, se observa un desplazamiento de la banda de emisión hacia el rojo al sustituir los átomos de flúor por átomos de cloro en el anillo perhalofenilo.

Así, como se ha observado en otras ocasiones, en compuestos caracterizados estructuralmente con los tres grupos arilo, las distancias oro-oro, para los derivados con grupos C_6F_5 son más largas que en compuestos homólogos con 3,5-diclorotrifluorofenilo, y éstos que los que contienen el ligando pentaclorofenilo.^[36] Así pues, si éstos compuestos fueran estructuras polímeras, la polimerización se debería producir uniéndose unidades trinucleares Au-Pb-Au a través de interacciones aurofílicas, y éstas se podrían modificar en función del arilo presente en el compuesto, no obstante, la ausencia de estructuras cristalinas de estos derivados no nos permite confirmar este hecho.

Así mismo, llevamos a cabo las medidas de luminiscencia de los complejos **37-39** en disolución de diclorometano (figura 3.88), a concentraciones de $7,5 \cdot 10^{-5}$ M. Al irradiar el derivado **37** con luz ultravioleta a temperatura ambiente, se aprecia un espectro de excitación con varios máximos que dan lugar a una única banda de emisión a 482 nm. Del mismo modo, los espectros de los derivados **38** y **39** exhiben una única banda de emisión con máximo a 492 y 513 nm, respectivamente, correspondientes a un máximo de excitación de 435 nm para el complejo **38** y de 455 nm para el compuesto **39**. A diferencia de los resultados obtenidos en estado sólido, en disolución la luminiscencia aparece en una zona más energética, lo que podría deberse a la ruptura de las interacciones aurofílicas que se podrían presentar en estado sólido entre unidades trinucleares; si bien, al igual que ocurre en estado sólido, se observa que la sustitución de los átomos de flúor por átomos de cloro en el anillo perhalofenilo produce un desplazamiento en las bandas de emisión hacia menores energías. Este comportamiento nos indica que, de nuevo, los sustituyentes unidos al centro de oro(I) juegan un importante papel en el proceso de excitación. Así, como hemos visto, en el primer apartado de este capítulo, para los complejos de estequiometría $[AuPbR_2\{HB(pz)_3\}]$ ($R = C_6F_5$ (**23**); $R = C_6Cl_2F_3$ (**24**); $R = C_6Cl_5$ (**25**)), con los mismos centros metálicos, se observaba un aumento en la fortaleza de los enlaces Au(I)···Pb(II) debido a la

sustitución de los átomos de flúor por átomos de cloro en el anillo perhalofenilo, lo cual provocaba un desplazamiento en las bandas de emisión hacia menores energías.

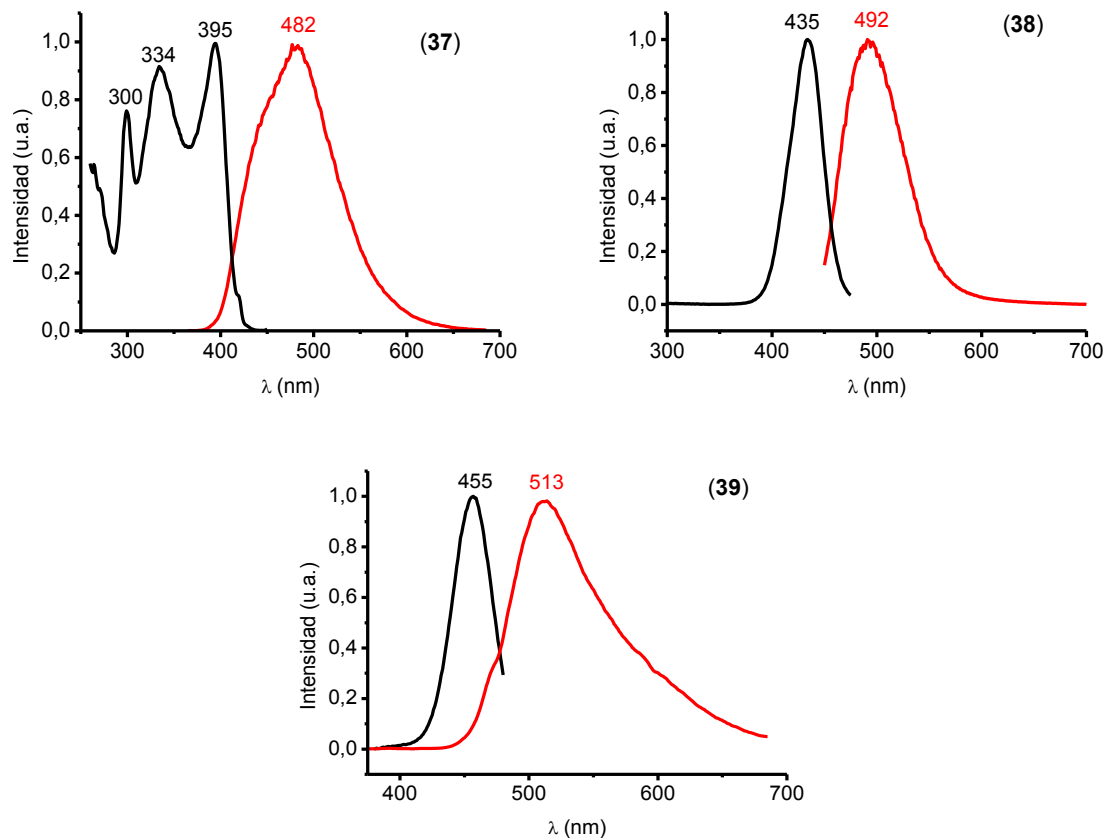


Figura 3.88. Espectros de excitación (negro) y de emisión (rojo) en disolución de diclorometano a una concentración de $5 \cdot 10^{-4}$ M a temperatura ambiente de los derivados $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{R})_2(2\text{-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**37**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**38**); $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$ (**39**)).

Por lo tanto, probablemente, en disolución se produce la ruptura de las interacciones aurofílicas que forman las cadenas poliméricas lo que produce un desplazamiento de las bandas de emisión a menores energías si comparamos con la emisión en estado sólido, manteniéndose las interacciones $\text{Au}(\text{I}) \cdots \text{Pb}(\text{II})$ que serían las responsables de las emisiones en disolución. El origen de las mismas se podría asignar de forma tentativa a transiciones de transferencia de carga entre el fragmento $[\text{AuR}]$ y el centro de plomo(II) $^3(\text{MLM}'\text{CT})$.

Así, de estos hechos parece desprenderse que la luminiscencia en estos compuestos, se basa fundamentalmente en las interacciones intermetálicas, tanto en estado sólido (Au(I)···Au(I)) como en disolución (Au(I)···Pb(II)). Asimismo, el tipo de interacción intermetálica parece condicionar la zona de emisión. Si bien, la luminiscencia está también muy influida por los ligandos unidos a los centros metálicos. Los grupos arilo parecen modificar la posición de la emisión dentro de cada zona gracias a su diferente capacidad dadora, que influye tanto en las interacciones aurofílicas como en las interacciones oro(I)-plomo(II) (tabla 3.38).

Compuesto	UV-Visible (ϵ [M ⁻¹ ·cm ⁻¹])	Emisión [nm] (λ_{exc})			τ (μ s) (% Amp. Rel.) (RT)
		RT	77 K	CH ₂ Cl ₂	
37	230 (17861)	608 (482)	619 (480)	482 (400)	0.32 (47%) 1.23 (53%)
	268 (12369)				
	364 (4055)				
38	230 (14947)	625 (515)	633 (488)	492 (435)	0.31 (42%) 1.5 (58%)
	270 (9504)				
	367 (3338)				
39	230 (14372)	677 (580)	701 (530)	513 (450)	0.27 (39%) 1.2 (61%)
	290 (5634)				
	374 (2339)				

Tabla 3.38. Tabla resumen de las propiedades ópticas de los derivados **37-39**.

- Estudio de las propiedades ópticas del derivado $[Au_2Pb(2-Spy)_4]$ (**40**).

Los estudios previos realizados para el derivado $[Au_2Pb(MTP)_4]$ ($MTP = [CH_2P(S)Ph_2]^-$), cuya estructura cristalina es similar a la encontrada en el complejo **40**, conclúan que el origen del comportamiento luminiscente de esta especie podría atribuirse a la presencia de interacciones intermetálicas Au-Pb-Au e incluso a las interacciones aurofílicas $Au \cdots Au$ de la estructura polimérica extendida.^[1]

El espectro de absorción de **40** en disolución de tetrahidrofurano a una concentración $2.8 \cdot 10^{-5}$ M muestra un perfil muy parecido al precursor de plomo, $Pb(Spy)_2$, tal y como se aprecia en la figura 3.89. Así, ambos presentan dos picos en torno a 240 y 265 nm que podrían asignarse a transiciones intraligando $\pi-\pi^*$ en los grupos piridina-2-tiolato, y una banda menos intensa, a menor energía, en torno a 340 nm, que puede estar relacionada con una transferencia de carga entre el centro de plomo y dicho ligando. No obstante, el espectro del derivado **40** exhibe un hombro a 290 nm que no aparece en el precursor, lo que nos sugiere que podría estar relacionado con una transición en la que el centro de oro esté involucrado.

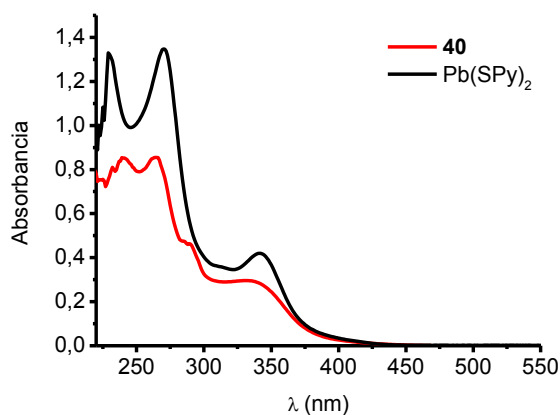


Figura 3.89. Espectros de absorción a temperatura ambiente en disolución de tetrahidrofurano del derivado **40** a una concentración de $2.8 \cdot 10^{-5}$ M.

Por otro lado, el espectro de absorción en estado sólido del complejo **40** muestra dos bandas anchas con máximos en torno a 275 y 325 nm, las cuales aparecen en el espectro del precursor de plomo (figura 3.90). Así pues, dichas bandas se podrían relacionar con transiciones intraligando $\pi-\pi^*$ en los grupos piridina-2-tiolato, y con transferencias de carga entre el centro de plomo y dicho ligando, respectivamente.

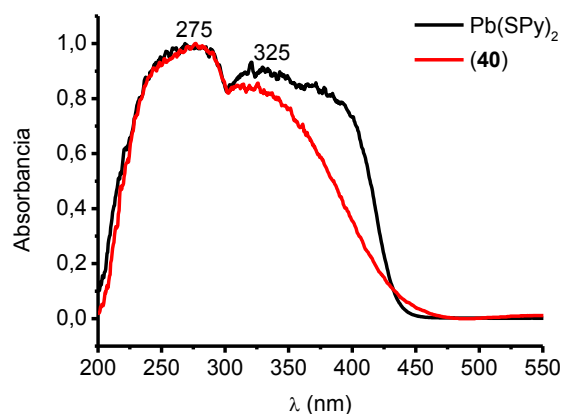


Figura 3.90. Espectros de absorción a temperatura ambiente en estado sólido del derivado **40**.

Del mismo modo que el compuesto $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{MTP})_4]$,^[1] el producto $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{2-Spy})_4]$ (**40**) presenta en disolución de tetrahidrofurano una intensa luminiscencia bajo radiación ultravioleta tanto a temperatura ambiente como a 77 K. Así, tal y como se muestra en la figura 3.91, el espectro de emisión a temperatura ambiente exhibe una única banda centrada a 691 nm (exc. 390 nm) que se desplaza a mayores energías al descender la temperatura, mostrando una banda a 516 nm (exc. 390 nm) con un hombro a 602 nm.

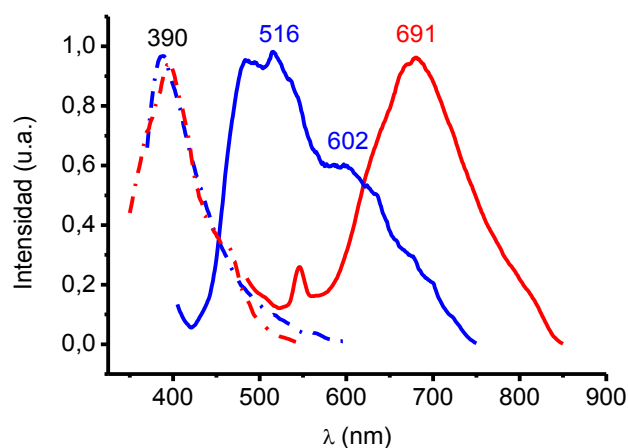


Figura 3.91. Espectros de excitación y de emisión a temperatura ambiente (rojo) y a 77K (azul) en disolución de tetrahidrofurano del derivado **40**.

Este hecho, observado anteriormente en derivados organometálicos, se suele explicar mediante el fenómeno de *rigidocromismo*,^[1,61,62] que consiste en el desplazamiento del máximo de emisión hacia mayores energías debido a la rigidez del

medio al descender la temperatura, provocando que el estado excitado triplete aumente en energía causado por la capacidad limitada de las moléculas a reorientarse.

A continuación, llevamos a cabo el estudio de luminiscencia en disolución a temperatura ambiente y a diferentes concentraciones con el fin de conocer si hay asociados procesos de agregación molecular. Así, en estas condiciones, tal y como se aprecia en la figura 3.92, cuando la disolución es diluida el espectro de emisión muestra una banda a 591 nm que se relaciona, de forma tentativa, con la interacción Au-Pb. No obstante, al aumentar la concentración aparece una nueva banda a 691 nm, la cual aumenta su intensidad relativa cuanto más concentrada es la disolución. Esta banda de menor energía está probablemente relacionada con interacciones aurofílicas $\text{Au(I)} \cdots \text{Au(I)}$, que se forman entre unidades trinucleares.

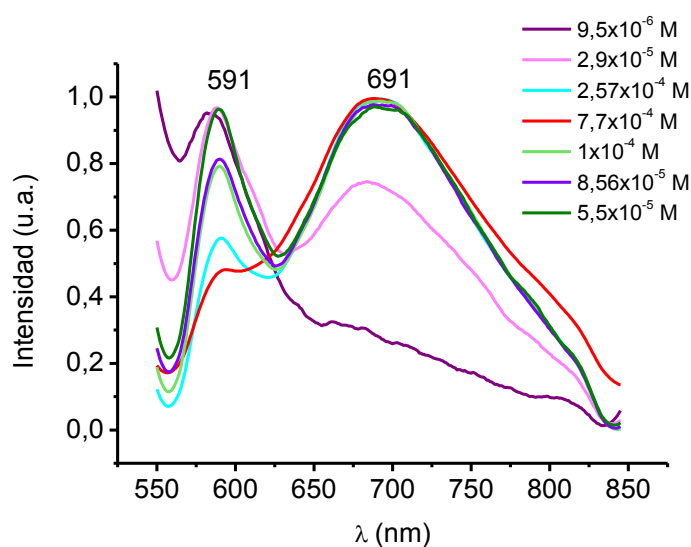


Figura 3.92. Espectros de emisión en disolución de tetrahidrofurano a distintas concentraciones.

La medida del tiempo de vida en disolución de tetrahidrofurano a temperatura ambiente para la banda de menor energía se ajusta a un decaimiento biexponencial con valores intermedios entre un proceso fluorescente o fosforescente, de $\tau_1 = 0.092 \mu\text{s}$ (9%) y $\tau_2 = 0.655 \mu\text{s}$ (91%) ($R^2 = 1.0$). Asimismo, la banda que aparece a mayor energía se ajusta a un decaimiento biexponencial con valores de $\tau_1 = 1.74 \mu\text{s}$ (70%) y $\tau_2 = 0.289 \mu\text{s}$ (30%) ($R^2 = 1.0$), ligeramente más largos. Por lo tanto, estos datos y el largo desplazamiento de Stokes nos sugieren que, en ambos casos, probablemente, se trate de procesos fosforescentes.

Por otro lado, se registraron los espectros de emisión en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. Éstos exhiben una banda ancha centrada a 665 nm con un hombro a 597 nm (figura 3.93). Estas emisiones aparecen en zonas similares a las que aparecen en disolución de tetrahidrofurano, pudiéndolas relacionar de nuevo con las interacciones metálicas Au(I)-Pb(II) y Au(I)-Au(I), que se encuentran en estado sólido.

El tiempo de vida a temperatura ambiente y en estado sólido, para la banda centrada a 665 nm, se ajusta a un decaimiento biexponencial con valores de $\tau_1 = 0.292 \mu\text{s}$ (23%) y $\tau_2 = 1.767 \mu\text{s}$ (77%) ($R^2 = 1.1$), los cuales son más altos que los obtenidos en disolución, lo que sugiere que la luminiscencia del complejo **40** en estado sólido es debida a procesos fosforescentes.

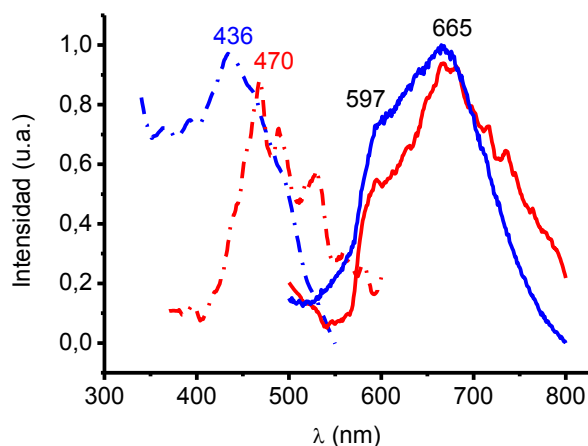


Figura 3.93. Espectros de excitación a temperatura ambiente (negro) y a 77K (gris) y de emisión en estado sólido a temperatura ambiente (rojo) y a 77K (azul) del derivado **40**.

Por tanto, según lo expuesto, parece que el origen de la luminiscencia de esta especie se debe a que los estados excitados responsables de las emisiones aparecen como consecuencia de la interacción entre los centros de oro, por un lado, y entre los centros de oro y plomo, por otro.

3.4.3 Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT del compuesto $[Au_2Pb(Spy)_4]$ (40).

Con el objetivo de profundizar en el origen de las propiedades ópticas de este derivado, se han llevado a cabo cálculos DFT y TD-DFT del complejo $[Au_2Pb(Spy)_4]$ (40), del cual disponemos de información estructural. Como ya hemos comentado anteriormente, los cálculos puntuales de energía DFT dan como resultado la estructura electrónica de modelos teóricos, de manera que nos permite conocer el carácter de los orbitales frontera. Estos orbitales son los que aparecen involucrados en las transiciones responsables de las propiedades fotoluminiscentes. De esta forma, mediante los cálculos TD-DFT se puede evaluar el grado de implicación de estos orbitales frontera en cada una de las transiciones.

Por otro lado, los resultados obtenidos experimentalmente sobre las medidas de luminiscencia y del tiempo de vida nos sugieren la existencia de dos estados excitados triplete que podrían estar relacionados con las distintas interacciones metalofílicas $Au(I)\cdots Pb(II)$ y $Au(I)\cdots Au(I)$ presentes en estado sólido. Por tanto, se ha llevado a cabo cálculos TD-DFT de las dos primeras excitaciones singlete-triplete de menor energía de un modelo hexanuclear $[Au_2Pb(Spy)_4]_2$ que incluye este tipo de interacciones (figura 3.94). En este caso, dichos cálculos, se han llevado a cabo utilizando la aproximación TDA (*Tamm-Dancoff approximation*) con el objetivo de mejorar la tendencia que tiene RPA-TD-DFT de predecir valores de energía de excitación demasiado bajos, especialmente en procesos de transferencia de carga.^[76]

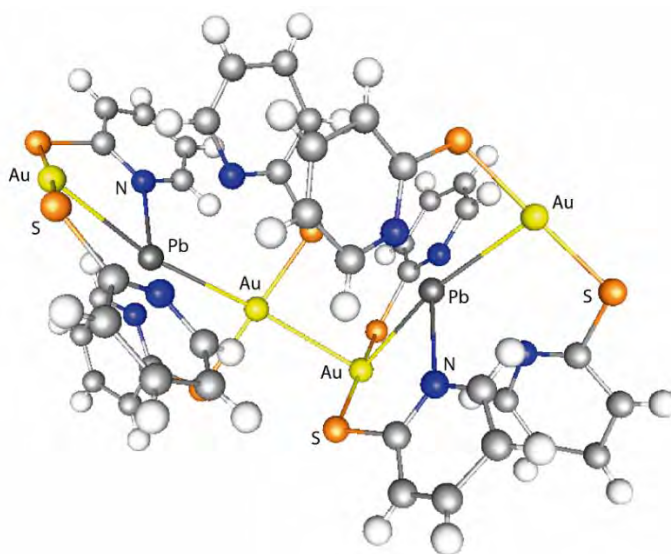


Figura 3.94. Modelo teórico del fragmento $[Au_2Pb(Spy)_4]_2$.

Los resultados obtenidos indican que la energía de la primera excitación de tipo triplete (T_1) obtenida a nivel teórico es 447 nm, valor que se ajusta bastante bien al obtenido experimentalmente en estado sólido (436 nm). En la figura 3.95 se muestran los orbitales que contribuyen de manera más importante desde el punto de vista teórico al primer estado excitado triplete (T_1). Así, el estudio muestra que la excitación al estado triplete de menor energía T_1 involucra de forma mayoritaria a los orbitales HOMO-1 y HOMO, localizados principalmente en el átomo de azufre con cierta contribución del átomo de oro, y al orbital LUMO centrado en el átomo de plomo y el ligando piridina. Por tanto, esta transición puede considerarse como una transferencia de carga entre los fragmentos [Au-S] y [Pb-py].

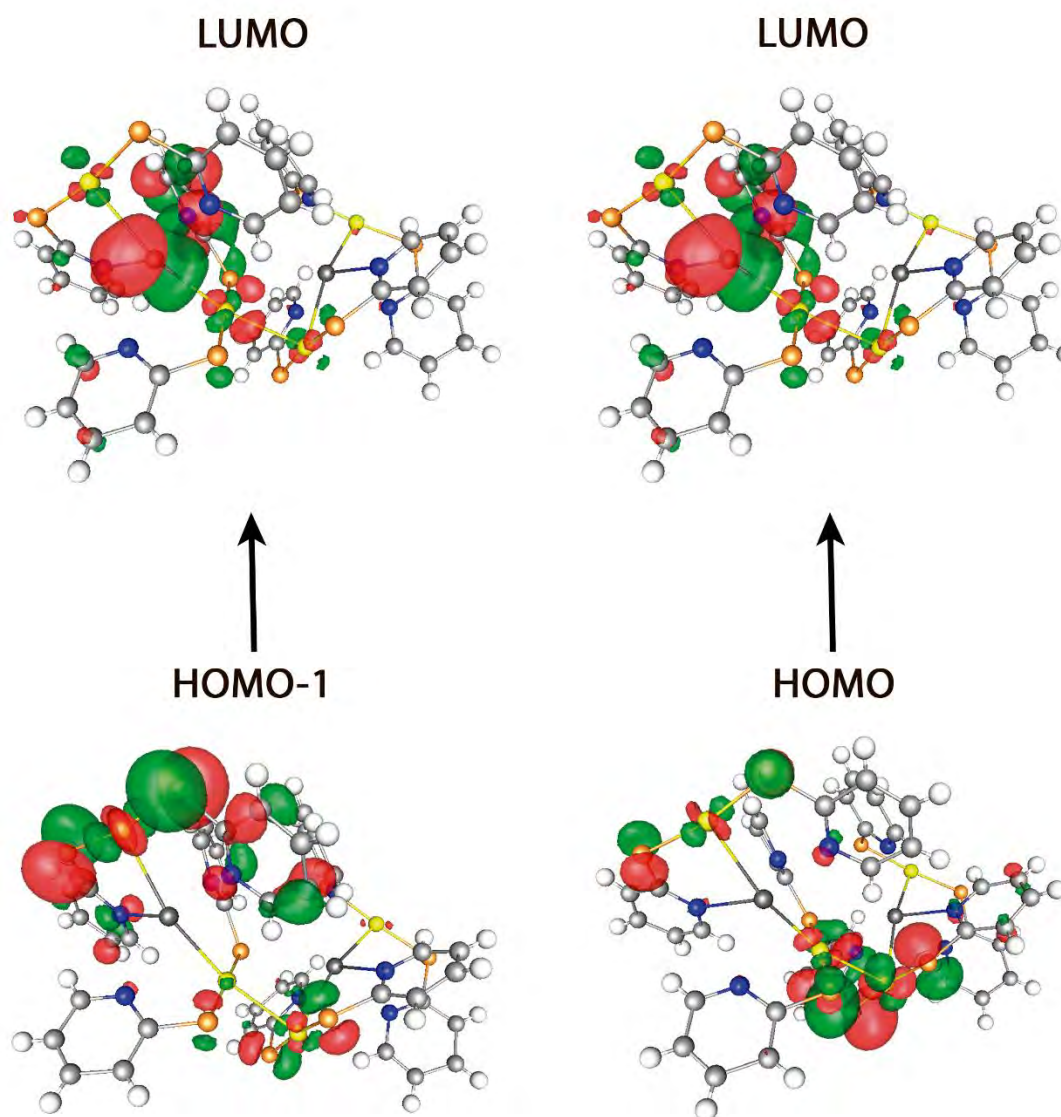


Figura 3.95. Orbitales moleculares ocupados y virtuales implicados en la excitación teórica (T_1).

En la segunda excitación triplete T_2 la energía obtenida teóricamente (440 nm) es muy similar a la obtenida en el primer estado excitado triplete (447 nm) lo que está en concordancia con los resultados experimentales, ya que ambas emisiones comparten espectro de excitación a 436 nm. Así, en dicha excitación singlete-triplete (T_2) participa principalmente el orbital HOMO-3 con una alta contribución del átomo de azufre del ligando piridina-2-tiolato y del centro de oro y, el orbital HOMO-4 en el que, además, participa el átomo de plomo ya que está formado por los orbitales 6s del plomo y $5d^2$ del Au(I) el cual está influido por la presencia de la interacción aurofílica; así como el orbital LUMO+4 situado en el anillo aromático del ligando piridina-2-tiolato, sugiriendo por tanto una transferencia de carga desde los centros metálicos al ligando (figura 3.96).

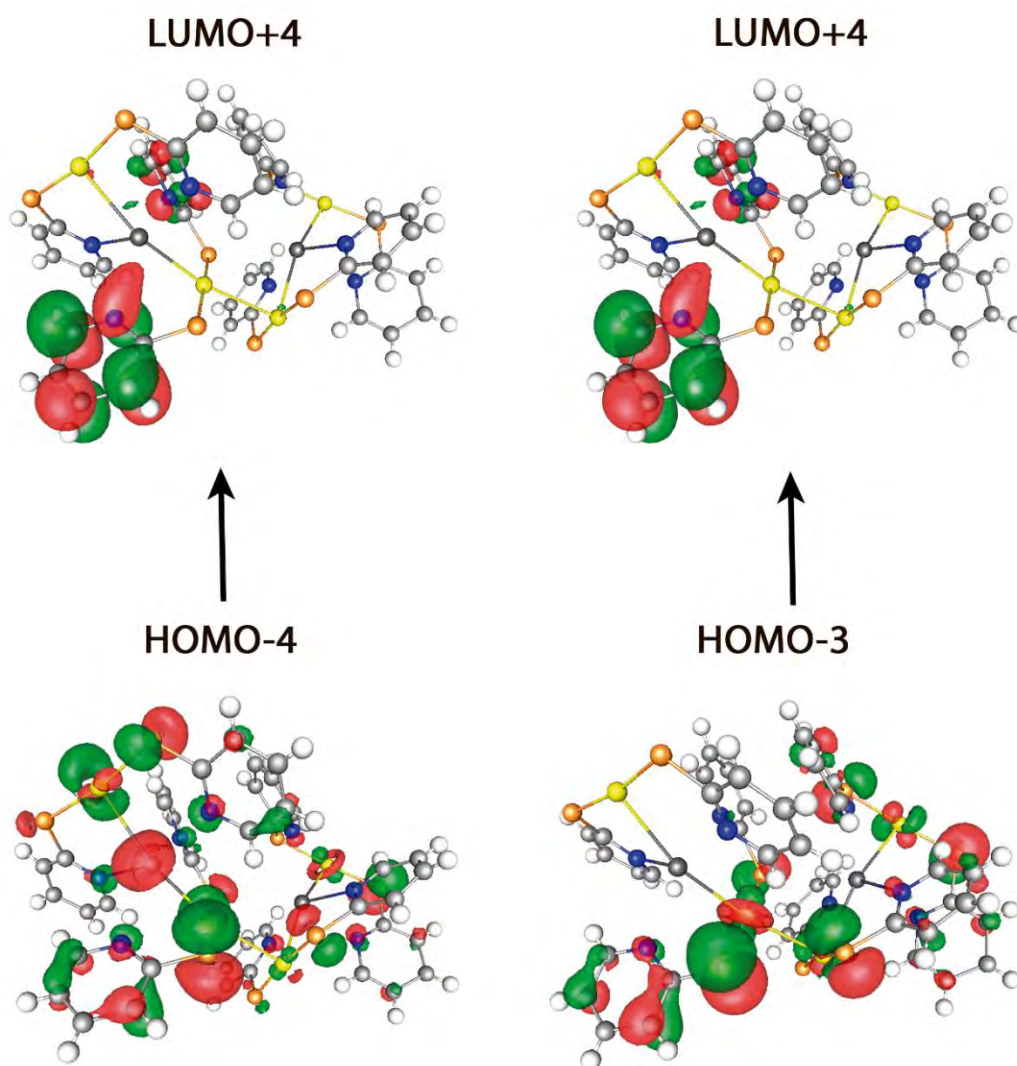


Figura 3.96. Orbitales moleculares ocupados y virtuales implicados en la excitación teórica (T_2).

Exc.	λ_{calc} (nm)	Contribuciones ^a
$S_0 \rightarrow T_1$	447.4	HOMO(-1) \rightarrow LUMO (41.7) HOMO \rightarrow LUMO (19.9)
$S_0 \rightarrow T_2$	440.2	HOMO(-3) \rightarrow LUMO(+4) (15.7) HOMO(-4) \rightarrow LUMO(+4) (12.1) HOMO \rightarrow LUMO (11.5)

Tabla 3.39. Excitaciones teóricas singlete-triplete para el modelo $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{Spy})_4]_2$. ^aValor calculado como $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Así, a la vista de los cálculos DFT y TD-DFT, podemos concluir que la presencia de las distintas interacciones intermetálicas contribuyen de manera importante a las energías de los orbitales frontera, involucrando la primera transición singlete-triplete (T_1) a la interacción oro-plomo y la segunda (T_2) a la interacción Au(I)-Au(I), tal y como se deduce de las observaciones espectroscópicas experimentales.

3.5 Bibliografía

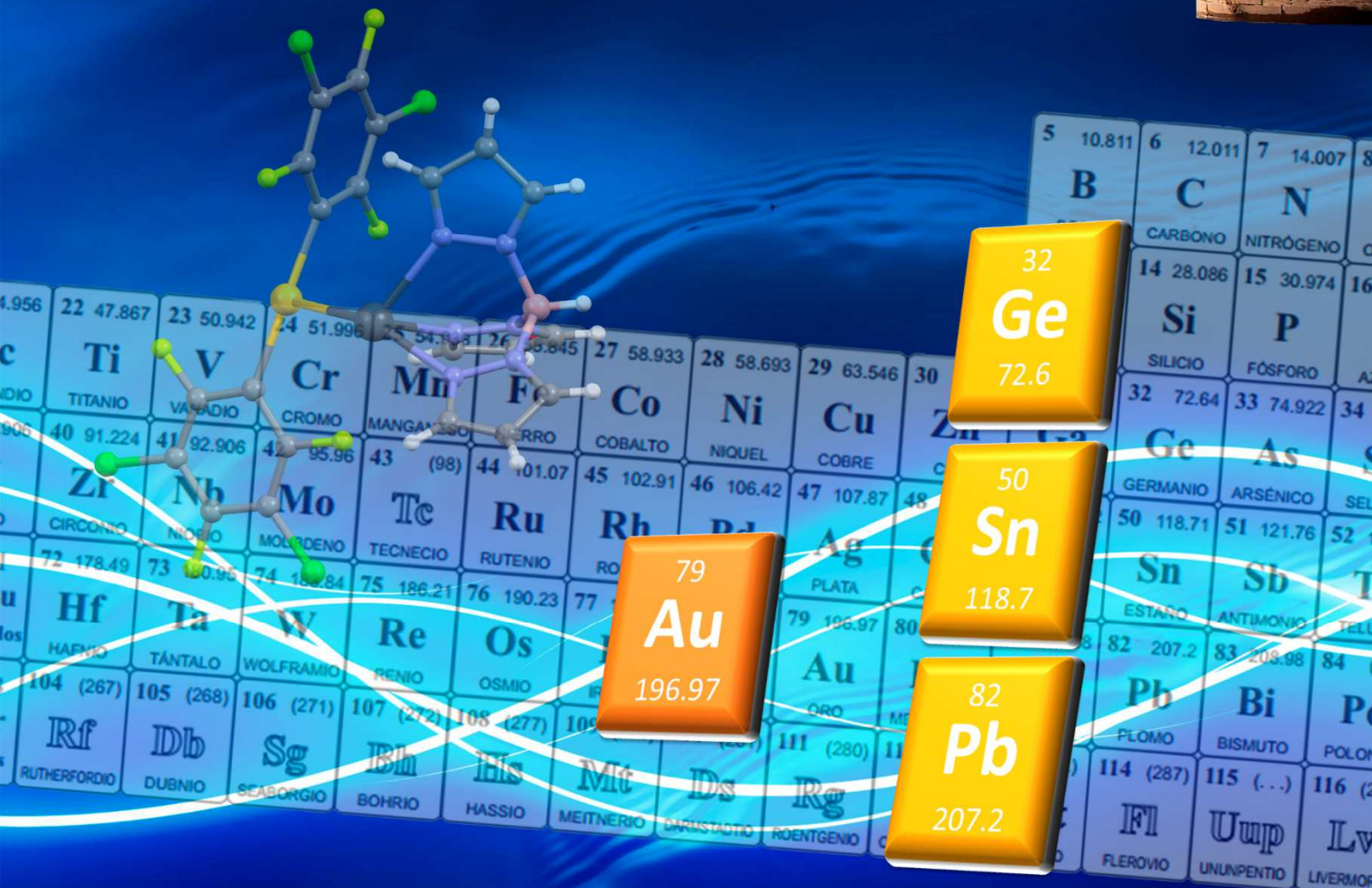
- [1] S. Wang, G. Garzon, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623–4629.
- [2] W. Tyrra, M. S. Wickleder, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1841–1847.
- [3] S. Bhattacharya, S. Mohanta, *Inorganica Chim. Acta* **2015**, *432*, 169–175.
- [4] J. R. Berenguer, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, S. Ruiz, S. Sánchez, H. R. Shamsavari, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5067–5069.
- [5] J. R. Berenguer, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, S. Ruiz, S. Sánchez, H. R. Shamsavari, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8770–8785.
- [6] J. R. Berenguer, A. Díez, J. Fernández, J. Forniés, A. García, B. Gil, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7703–7716.
- [7] A. L. Balch, E. Y. Fung, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3295–3299.
- [8] R. Uson, J. Fornies, L. R. Falvello, M. A. Uson, I. Uson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3697–3698.
- [9] G. Tang, C. Liu, L. Luo, W. Chen, *J. Lumin.* **2010**, *130*, 821–824.
- [10] S. S. Christopher B. Murray, *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45*, 47–56.
- [11] L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1853–1867.
- [12] R. L. Davidovich, V. Stavila, D. V. Marinin, E. I. Voit, K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1316–1352.
- [13] R. L. Davidovich, V. Stavila, K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2193–2226.
- [14] C. Gourlaouen, H. Gérard, J.-P. Piquemal, O. Parisel, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 2730–2743.
- [15] B. J. Greer, V. K. Michaelis, M. J. Katz, D. B. Leznoff, G. Schreckenbach, S. Kroeker, *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17*, 3609–3618.
- [16] P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281.
- [17] N. Bartlett, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 22–25.
- [18] R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykkö, P. Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 018301.
- [19] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [20] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271–276.

- [21] D. M. Roundhill and J. P. Fackler Jr, *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, New York, **1999**.
- [22] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403.
- [23] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391–400.
- [24] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 604–605.
- [25] J. Li, P. Pyykko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2630–2634.
- [26] O. Crespo, A. Laguna, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, P. G. Jones, M. Teichert, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, M. Schütz, et al., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4786–4792.
- [27] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456.
- [28] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [29] P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967–1997.
- [30] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *Dalton Trans.* **2007**, 1969–1981.
- [31] S. Wang, J. P. Fackler, C. King, J. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3308–3310.
- [32] M. Contel, J. Garrido, M. C. Gimeno, J. Jiménez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *Inorganica Chim. Acta* **1997**, *254*, 157–161.
- [33] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics* **2005**, *24*, 1631–1637.
- [34] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, F. Mendizabal, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 456–465.
- [35] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1056–1063.
- [36] Raquel C. Puelles Gonzalez, “Reactividad de Compuestos Básicos de oro(I) Frente a Sales ácidas de plata(I). Estudio Estructural Y de Propiedades,” **2009**.
- [37] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1163–1165.
- [38] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nema, M. E. Olmos, J. Pérez, C. Silvestru, *Chem. Commun.* **2007**, 571–573.
- [39] Trofimenko, S., *In Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolyl Borate Ligands*, Imperial College Press, **1999**.
- [40] C. Pettinari, *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands: Dedicated to Swiatoslaw Trofimenko*, World Scientific, **2008**.

- [41] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1–273.
- [42] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8617–8636.
- [43] R. D. Hancock, M. Salim Shaikjee, S. M. Dobson, J. C. A. Boeyens, *Inorganica Chim. Acta* **1988**, 154, 229–238.
- [44] D. L. Reger, Y. Ding, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4226–4230.
- [45] D. L. Reger, M. F. Huff, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 579–584.
- [46] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002, 750–753.
- [47] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, T. Lasanta, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6795–6797.
- [48] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553–566.
- [49] D. R. Herschbach, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 458–464.
- [50] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [51] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. - Eur. J.* **1997**, 3, 1451–1457.
- [52] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, 74, 1245–1263.
- [53] J. R. Berenguer, Á. Díez, E. Lalinde, M. T. Moreno, S. Ruiz, S. Sánchez, *Organometallics* **2011**, 30, 5776–5792.
- [54] A. J. Blake, R. Donamaria, V. Lippolis, J. M. López-De-Luzuriaga, E. Manso, M. Monge, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10471–10484.
- [55] G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence, Second Edition*, CRC Press, **1990**.
- [56] W. E. van Zyl, J. M. López-de-Luzuriaga, J. P. Fackler Jr., *J. Mol. Struct.* **2000**, 516, 99–106.
- [57] R. Usón, A. Laguna, E. J. Fernández, A. Mendia, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 129–138.
- [58] M. J. Katz, P. M. Aguiar, R. J. Batchelor, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, S. Kroeker, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3669–3676.
- [59] M. J. Katz, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18435–18444.
- [60] J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6330–6336.
- [61] A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 711–743.

- [62] Ferrandi, G. J., *Elements of Inorganic Photochemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- [63] C. Jobbágy, A. Deák, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 4434–4449.
- [64] X. Zhang, Z. Chi, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 3376–3390.
- [65] A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2641–2644.
- [66] H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10044–10045.
- [67] M. Osawa, I. Kawata, S. Igawa, M. Hoshino, T. Fukunaga, D. Hashizume, *Chem. – Eur. J.* **2010**, 16, 12114–12126.
- [68] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8069–8076.
- [69] A. Sousa-Pedrares, M. I. Casanova, J. A. García-Vázquez, M. L. Durán, J. Romero, A. Sousa, J. Silver, P. J. Titler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2003, 678–686.
- [70] E. J. Fernández, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7287–7293.
- [71] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, R. C. Puelles, *Organometallics* **2006**, 25, 4307–4315.
- [72] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. R. Manzano, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 285–292.
- [73] N. Ghavale, S. Dey, A. Wadawale, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3491–3498.
- [74] E. J. Fernández, A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, *Organometallics* **2008**, 27, 2971–2979.
- [75] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics* **2006**, 25, 3639–3646.
- [76] M. J. G. Peach, M. J. Williamson, D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, 7, 3578–3585.

PARTE EXPERIMENTAL



1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y ESPECTROSCÓPICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS.

1.1 Análisis Elemental.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de todos los productos descritos en la presente Memoria se han realizado en un microanalizador Perkin-Elmer 240B.

La presencia de flúor y fósforo en las muestras resulta problemática para la realización de estos análisis,^[1] lo que justificaría algunas ligeras desviaciones entre los valores calculados y los experimentales.

1.2 Análisis Termogravimétricos.

Los espectros termogravimétricos fueron registrados en un analizador termogravimétrico SDT 2960 empleando muestras de 2 – 15 mg, en un rango de 40 – 600°C y con una rampa de temperatura de 10°C/min bajo nitrógeno. Cambios posteriores se registraron en el rango de 600 – 750°C al aire.

1.3 Espectros de Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Nicolet Nexus FT-IR con Beamsplitter de CsI, que cubre el rango 4000-225 cm⁻¹.

La técnica empleada para la realización de los mismos ha sido la suspensión de muestra sólida en Nujol (aceite mineral químicamente inerte cuyo espectro de absorción en infrarrojo muestra señales a 3000-2850, 1470, 1380 y 1302 cm⁻¹) en un soporte de polietileno (que presenta señales a 729 y 719 cm⁻¹).

1.4 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han llevado a cabo en espectrómetros Bruker ARX 300 o ARX 400, utilizando CDCl_3 , acetona- D_6 , THF- D_8 o CD_3CN como disolvente, y con las referencias externas SiMe_4 para ^1H , CCl_3F para ^{19}F y H_3PO_4 (85%) para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

1.5 Espectros de Masas.

Los espectros de masas han sido realizados en un espectrómetro de masas HP5989B API-Electrospray, con una interfase 59987A, o Bruker Microflex MALDI-TOF (MALDI: *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*, TOF: *Time of Flight*), empleando para esta ionización un láser de nitrógeno con una energía de 337 nm. Se han utilizado las matrices DIT o DCTB.

1.6 Medidas de Conductividad.

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo en un conductímetro Jenway 4010 digital, en disoluciones desoxigenadas de acetona y de acetonitrilo, de concentración aproximada $5 \cdot 10^{-4}$ M.

	Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)		
	1:1	2:1	3:1
Acetona	100-140	160-200	440
Acetonitrilo	120:160	220-300	340-420

1.7 Difracción de Rayos X.

1.7.1 Difracción de Rayos X de Monocristal.

La toma de datos de monocristales de los compuestos presentados en esta Memoria ha sido realizada en un equipo de difracción Nonius Kappa CCD con un controlador de baja temperatura Oxford Instruments, por la Dra. Elena Olmos, Dra. Vilma Bojan, el Dr. David Pascual, la doctoranda Elena Manso y por mí. La resolución de las estructuras se ha llevado a cabo con el programa SHELX97^[2] integrado en el paquete WinGX,^[3] mientras que para su presentación se ha empleado el programa Mercury.

Para todos los compuestos se ha empleado una radiación monocromática de molibdeno (Mo K α) con una longitud de onda de 0,71073 Å.

En el Apartado 4 aparecen las tablas que contienen las principales distancias y ángulos de cada compuesto, los datos más importantes de la determinación estructural de los compuestos y el código de colores empleado en la representación gráfica de las estructuras cristalinas.

A continuación se detallan las ecuaciones para el cálculo de los parámetros que dan idea de la bondad de los modelos:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - \bar{F}_0^2|}{\sum [F_0^2]}$$

$$R(F) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$\omega R(F^2) = \left\{ \frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega(F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}; \quad \omega^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP, \text{ donde}$$

$$P = \frac{[F_0^2 + 2F_c^2]}{3}, \text{ a y b son constantes ajustadas por el programa}$$

$$\text{Goof} = S = \left\{ \frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)]}{(n - p)} \right\}^{1/2}$$

(n = número de datos, p = número de parámetros).

1.7.2 Difracción de Rayos X de polvo.

Los patrones de difracción de Rayos X de polvo a temperatura ambiente se obtienen empleando un difractómetro de Rayos X de polvo BRUKER-AXS D8 Advanced Bragg-Brentano, equipado con un monocromador de monocristal de grafito y un contador de centelleo o un generador de ánodo rotatorio Rigaku RU 300 o D/MAX 2500, con una radiación CuK_α de grafito monocromatizado operando a 40 kV y 80 mA. Los patrones de difracción de polvo se recogen en un rango de 2θ de 3° y 50° con variaciones en el ángulo de 0.03° .

1.8 Espectros de UV-Vis.

1.8.1 Espectros UV-Vis en disolución.

Los espectros de absorción UV-Vis han sido realizados con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 Diode Array. Para llevar a cabo las medidas se han empleado diferentes disolventes desoxigenados en función de la solubilidad de cada producto y de la finalidad de la medida.

1.8.2 Espectros UV-Vis en estado sólido.

Los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido se han llevado a cabo con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 con un accesorio Harrick Praying Mantis. Las muestras se han preparado mezclando los compuestos correspondientes con KBr. Para la obtención de los valores de absorbancia se recalculan los datos mediante la función de Kubelka-Munk.

1.9 Espectros de Luminiscencia. Determinación de tiempos de vida de emisión.

Las medidas de luminiscencia en estado estacionario se registraron con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-22 Tau3. Para las medidas a 77 K se empleó un criostato Oxford Optistat DN con un accesorio para muestras sólidas. El ajuste de datos se realizó empleando el software Jobin-Yvon y el programa Origin 8. En las medidas de tiempos de vida con la técnica Single Photon Counting, se emplearon Datastation HUB, nanoLEDs de distintas longitudes de onda y el software DAS6.

2. SÍNTESIS DE PRODUCTOS DE PARTIDA.

La preparación de los compuestos de partida se ha realizado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se detallan al final de la Parte Experimental.

- [AuCl(tht)]^[4]
- [AuCl(PPh₂py)₂]^[5]
- [Au₂Cl₂(dppm)₂]^[6]
- [Au₂Ag₂R₄]_n (R = C₆F₅⁻, C₆Cl₂F₃⁻, C₆Cl₅⁻,^[7] *o*-C₆BrF₄⁻,^[8] *p*-C₆BrF₄⁻, *o*-C₆F₄I⁻,^[8] *p*-C₆F₄I⁻)
- [AuR(tht)] (R = C₆F₅⁻,^[9] C₆Cl₂F₃⁻,^[10] C₆Cl₅⁻)
- [Pb(Spy)₂]^[11]
- [Pb{HB(pz)₃}]₂Cl^[12]

Las sales de GeCl₂·diox, SnCl₂ y PbCl₂ se han comprado en Sigma-Aldrich, al igual que las fosfinas terciarias trimetil- (PMe₃), dimetilfenil- (PMe₂Ph), difenilmetil- (PMePh₂), trifenil- (PPh₃), tris(*o*-tolil)- (P(*o*-tol)₃), tris(*m*-tolil)- (P(*m*-tol)₃) y tris(*p*-tolil)fosfina (P(*p*-tol)₃). De la misma manera las difosfinas (dppm y dppb), TRIPHOS y ligandos nitrogenados como 1,10-fenantrolina y 2,2'-bipiridina, también, se han comprado en Sigma-Aldrich. Todos ellos se emplearon tal y como se recibieron.

3. SÍNTESIS DE NUEVOS PRODUCTOS.

A. Compuestos heterometálicos de Au(I) y Ge(II)

3.1. Síntesis de $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{L})_3]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ (**1**), PMe_2Ph (**2**), PMePh_2 (**3**), PPh_3 (**4**), $\text{L} = \text{P}(p\text{-tol})_3$ (**5**), $\text{L} = \text{P}(m\text{-tol})_3$ (**6**)) y $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (**7**).

Sobre una suspensión de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (0.1 g, 0.312 mmol) en 15 ml de THF a -40°C y bajo atmosfera inerte, se añade una disolución de $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ (0.072 g, 0.312 mmol) en THF (15mL). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 30 minutos resultando una disolución amarilla. Transcurrido este tiempo, se adiciona la fosfina correspondiente (0.936 mmol, 0.071 g, 0.936 mL de una disolución 1M en THF de PMe_3 (**1**); 0.936 mmol, 0.1291 g, 0.0965 mL de PMe_2Ph (**2**); 0.936 mmol, 0.1874 g, 0.176 mL de PMePh_2 (**3**); 0.936 mmol, 0.2455 g de PPh_3 (**4**), 0.936 mmol, 0.2849 g de $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (**5**), 0.936 mmol, 0.2849 g de $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (**6**), 0.624 mmol, 0.1899 g de $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (**7**)), observándose una disolución incolora. Se deja que vaya aumentando la temperatura. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se evapora el disolvente hasta un volumen mínimo y se añade dietiléter o *n*-hexano que conducen a la precipitación de los productos como sólidos blancos.

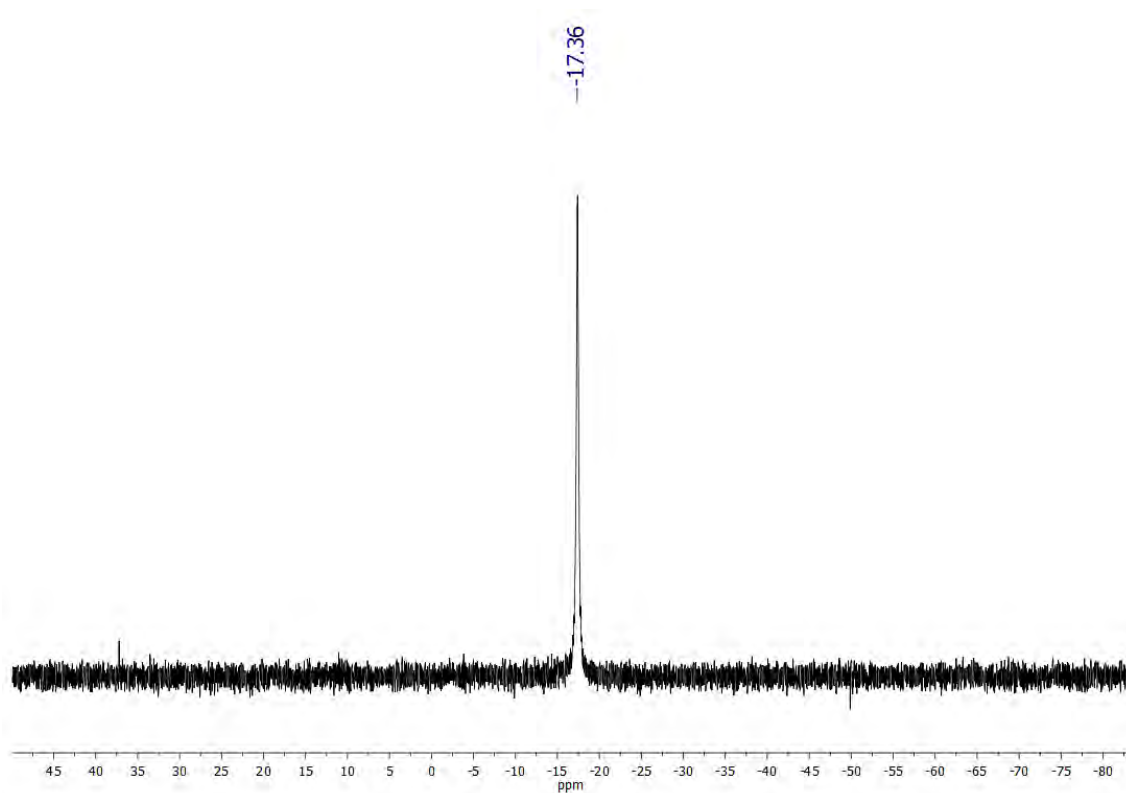
$[\text{Au}(\text{GeCl}_3)(\text{PMe}_3)_3]$ (**1**)

Rendimiento: 80%.

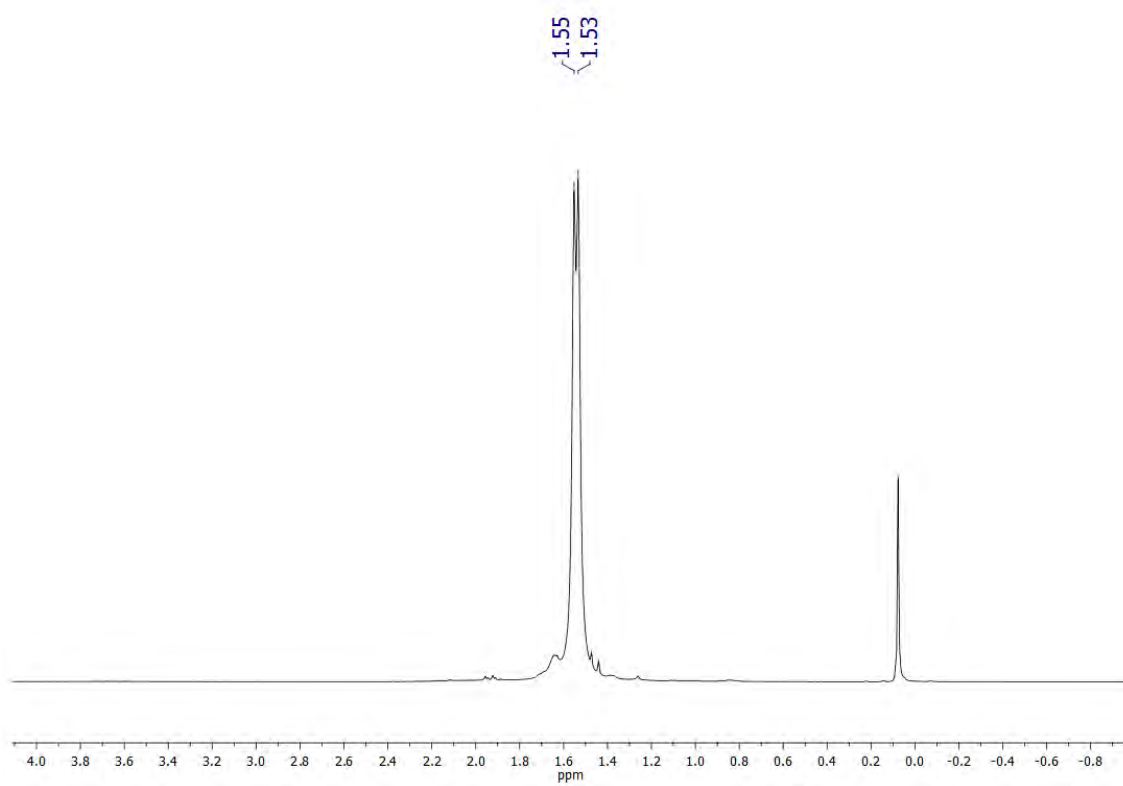
Análisis elemental: calculados para $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{AuCl}_3\text{P}_3\text{Ge}$: C 17.94%, H 4.52%. Obtenidos: C 18.28%, H 4.36%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 349 $[\text{Au}(\text{Me}_3\text{P})_2]^+$ (100); (-) m/z (%): 178.8 $[\text{GeCl}_3]^-$ (100).

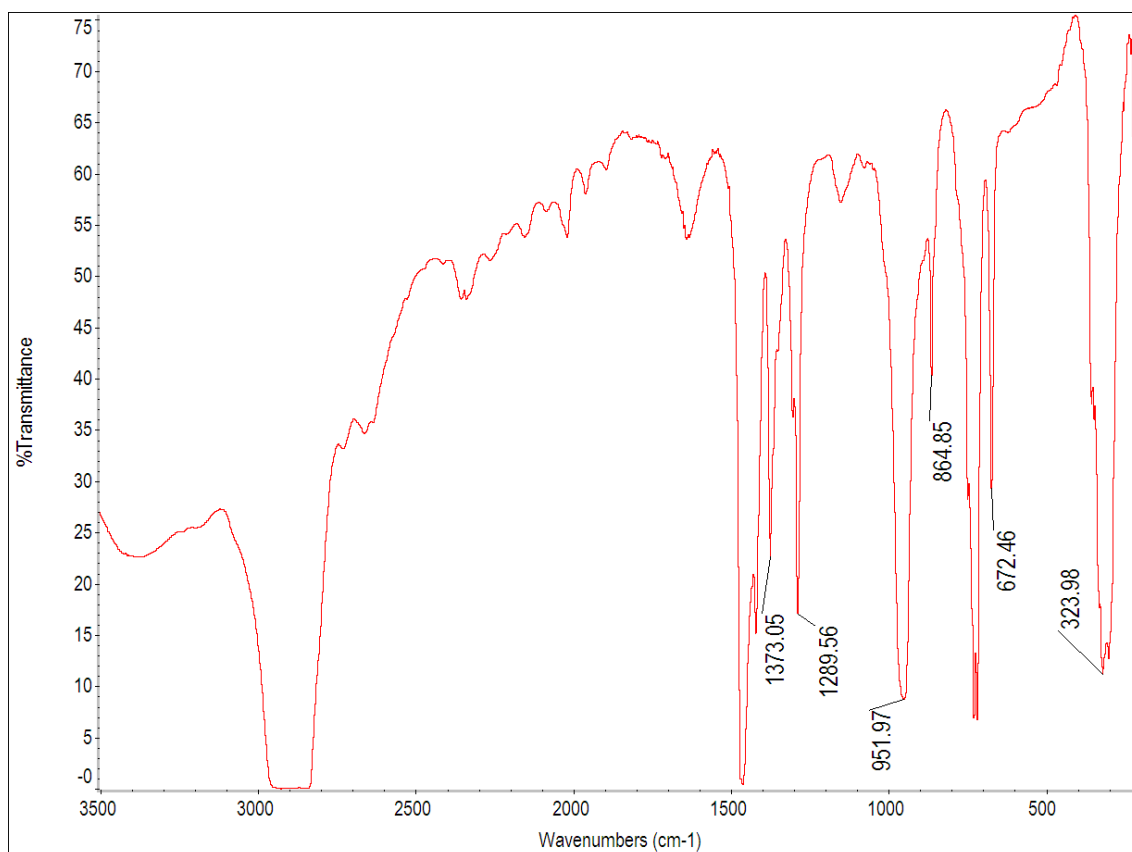
A_M (acetonitrilo): $164 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1** en CD_2Cl_2 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** en CD_2Cl_2 .



Espectro de IR del derivado **1** en Nujol.

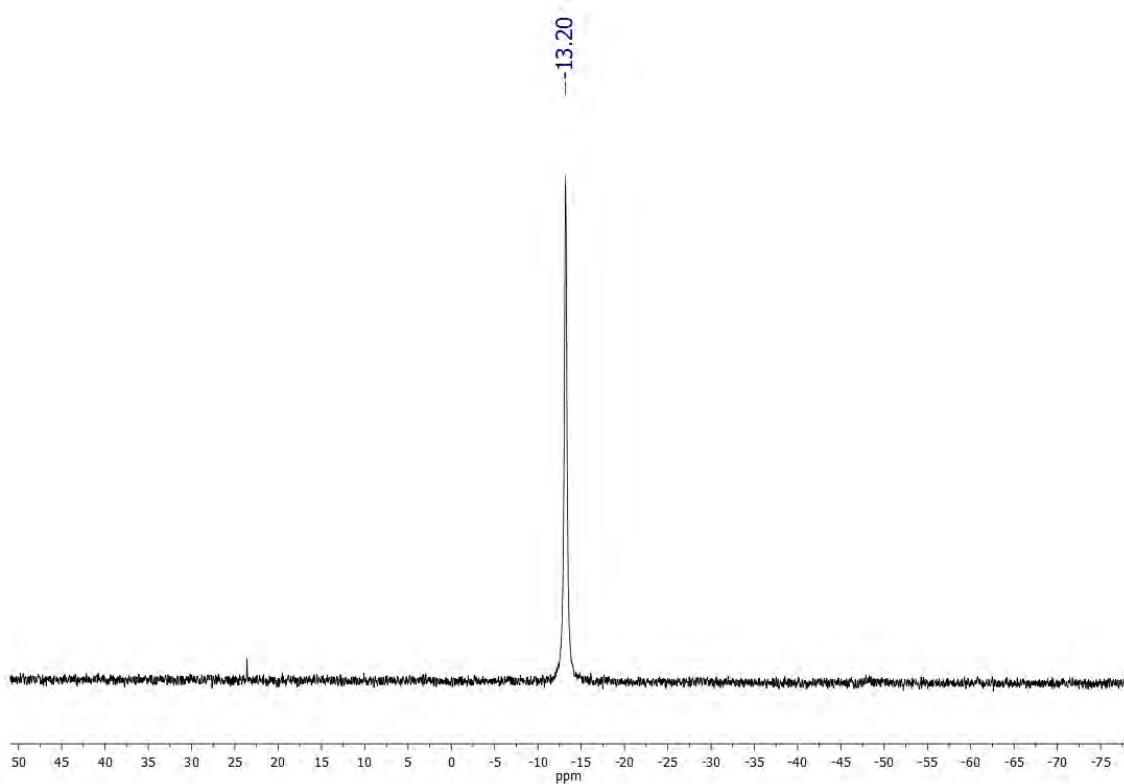
[Au(GeCl₃)(PMe₂Ph)₃] (2)

Rendimiento: 62%.

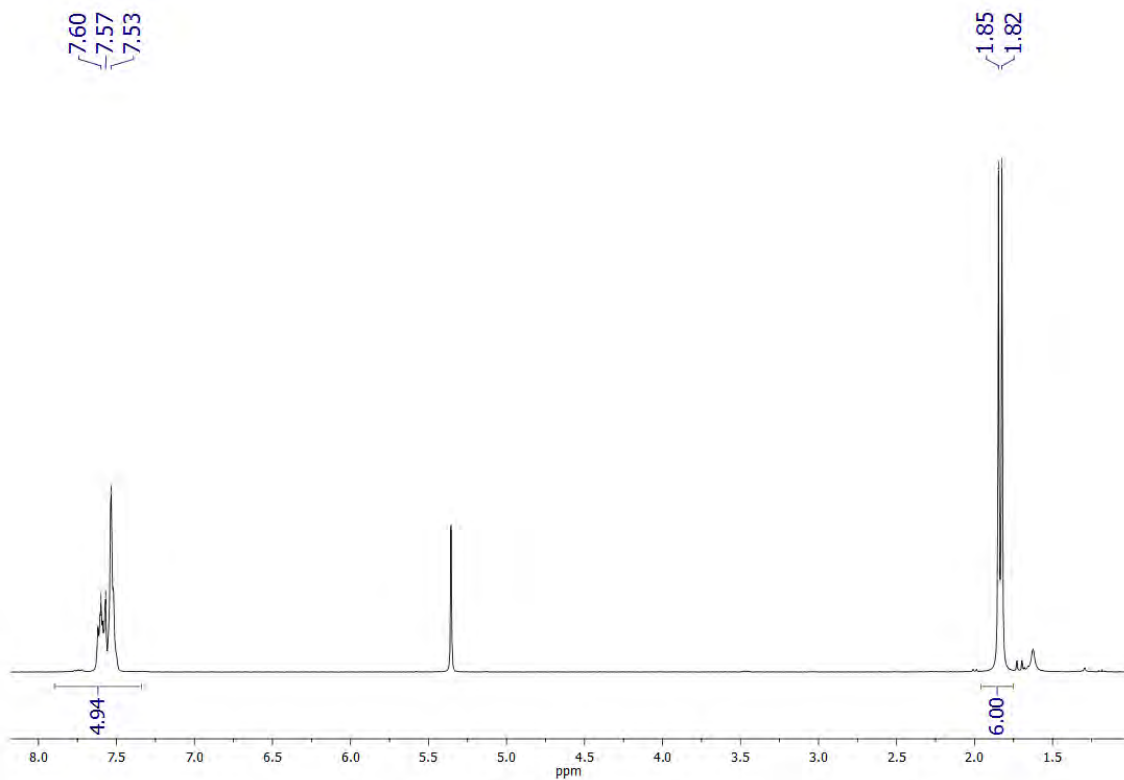
Análisis elemental: calculados para C₂₄H₃₃AuCl₃P₃Ge: C 36.47%, H 4.21%. Obtenidos: C 36.63%, H 4.13%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 473 [Au(Me₂PhP)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 178.8 [GeCl₃]⁻ (100).

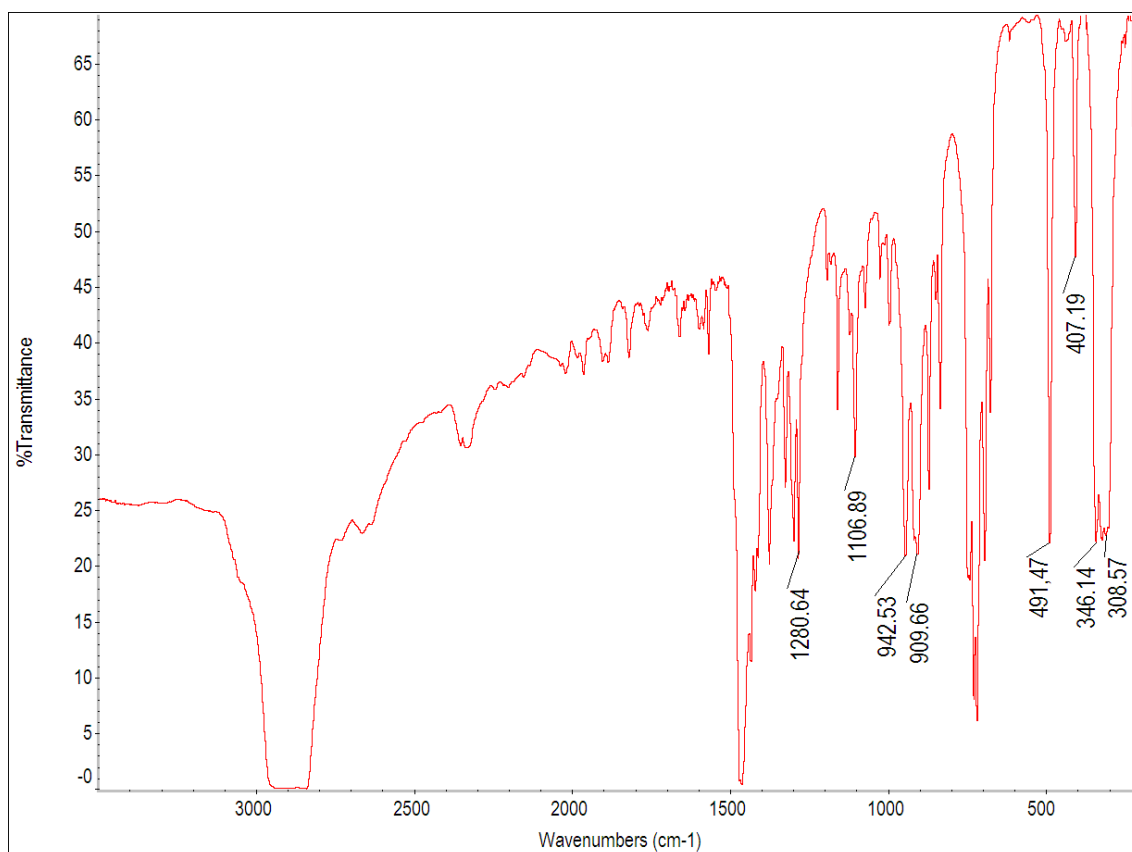
***A_M* (acetonitrilo):** 146 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2** en CD_2Cl_2 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2** en CD_2Cl_2 .



Espectro de IR del derivado **2** en Nujol.

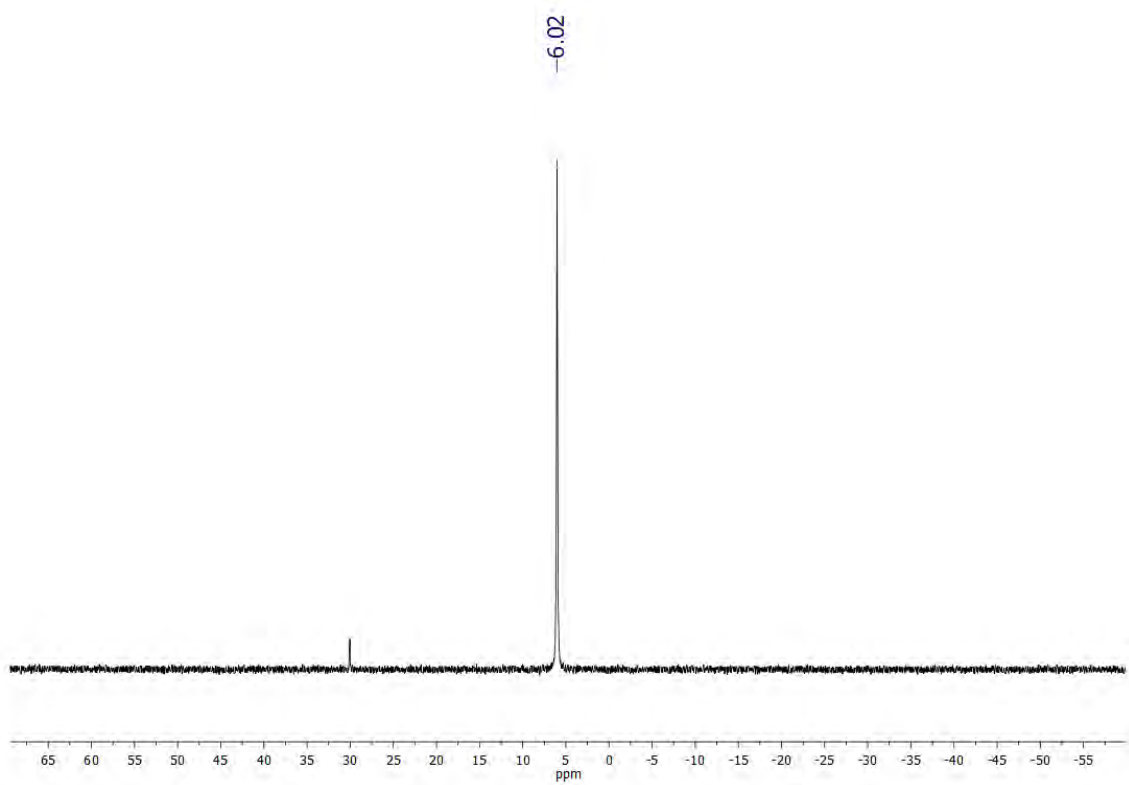
[Au(GeCl₃)(PMePh₂)₃] (3)

Rendimiento: 69%.

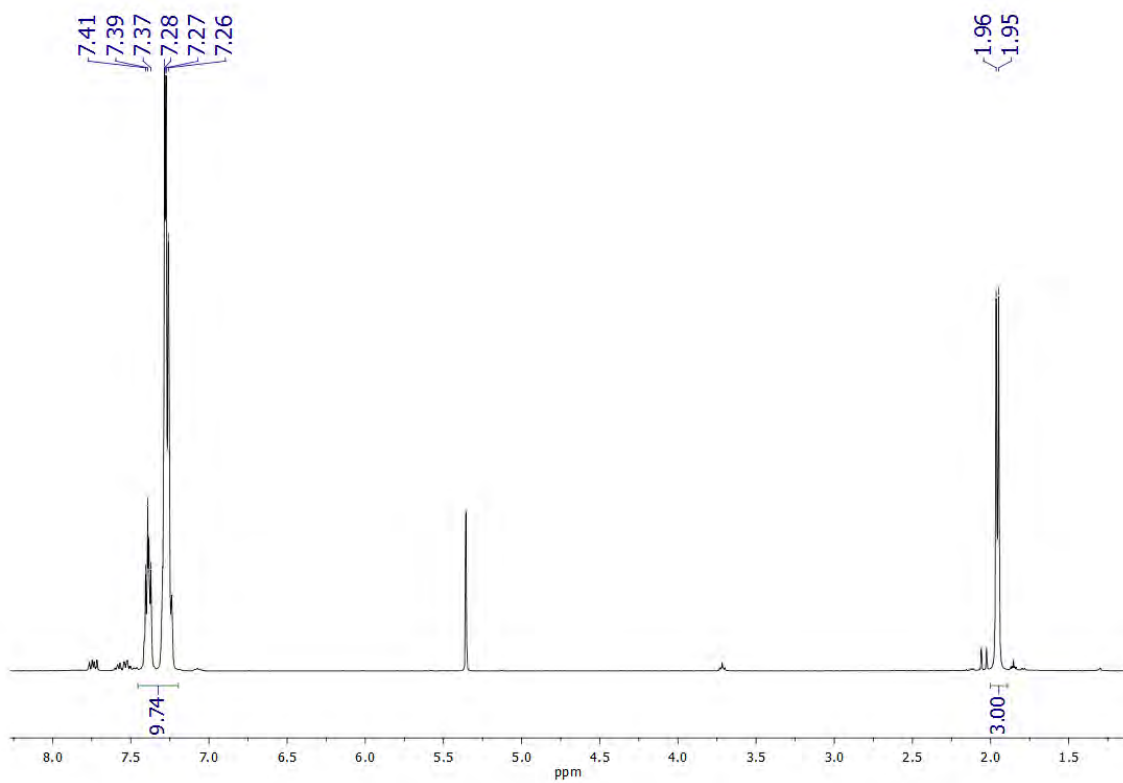
Análisis elemental: calculados para C₃₉H₃₉AuCl₃P₃Ge: C 48.05%, H 4.04%. Obtenidos: C 47.92%, H 4.08%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 597 [Au(MePh₂P)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 178.8 [GeCl₃]⁻ (100).

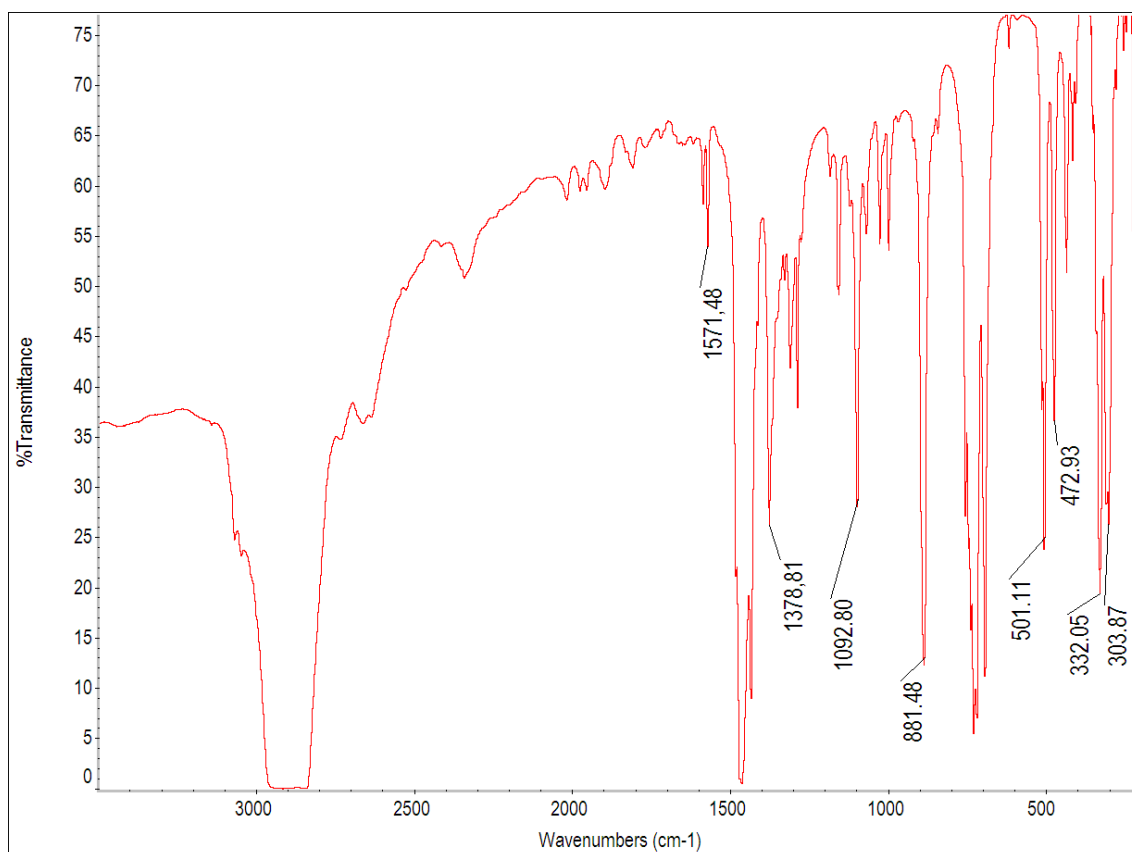
Λ_M (acetonitrilo): 87 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de ³¹P{¹H} del compuesto 3 en CD₂Cl₂.



Espectro de RMN de ¹H del compuesto 3 en CD₂Cl₂.



Espectro de IR del derivado **3** en Nujol.

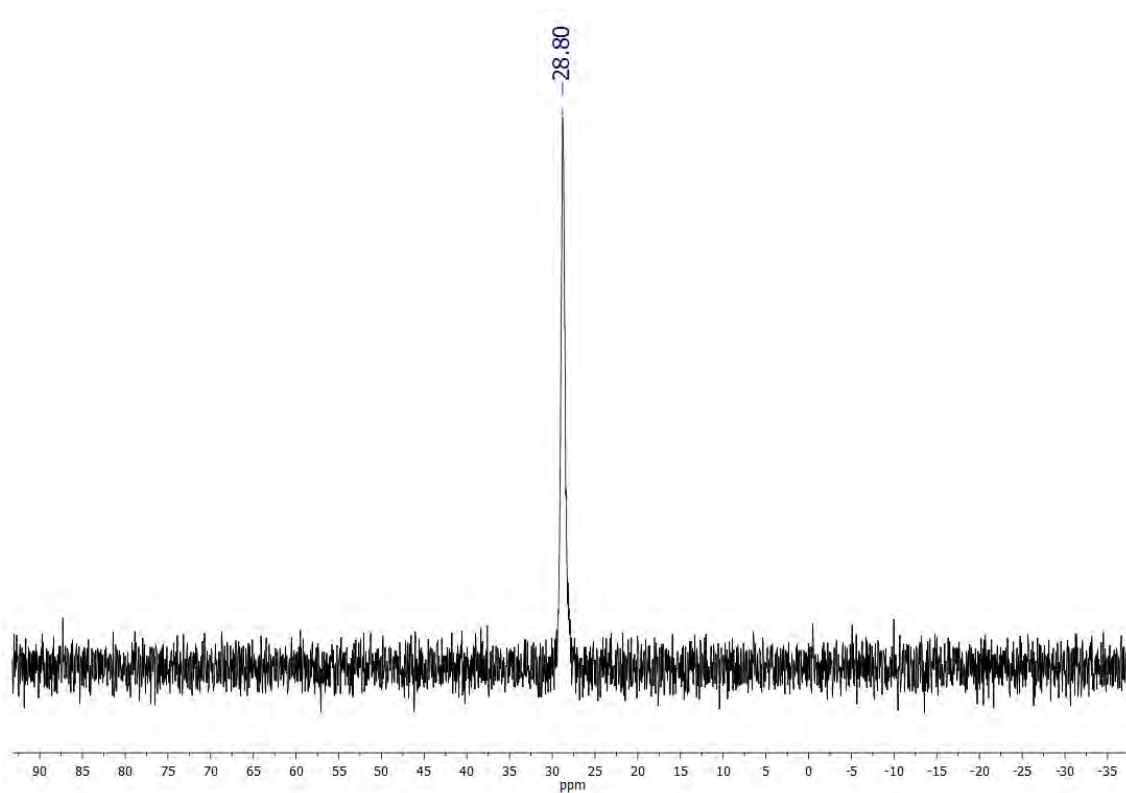
[Au(GeCl₃)(PPh₃)₃] (4**)**

Rendimiento: 87%.

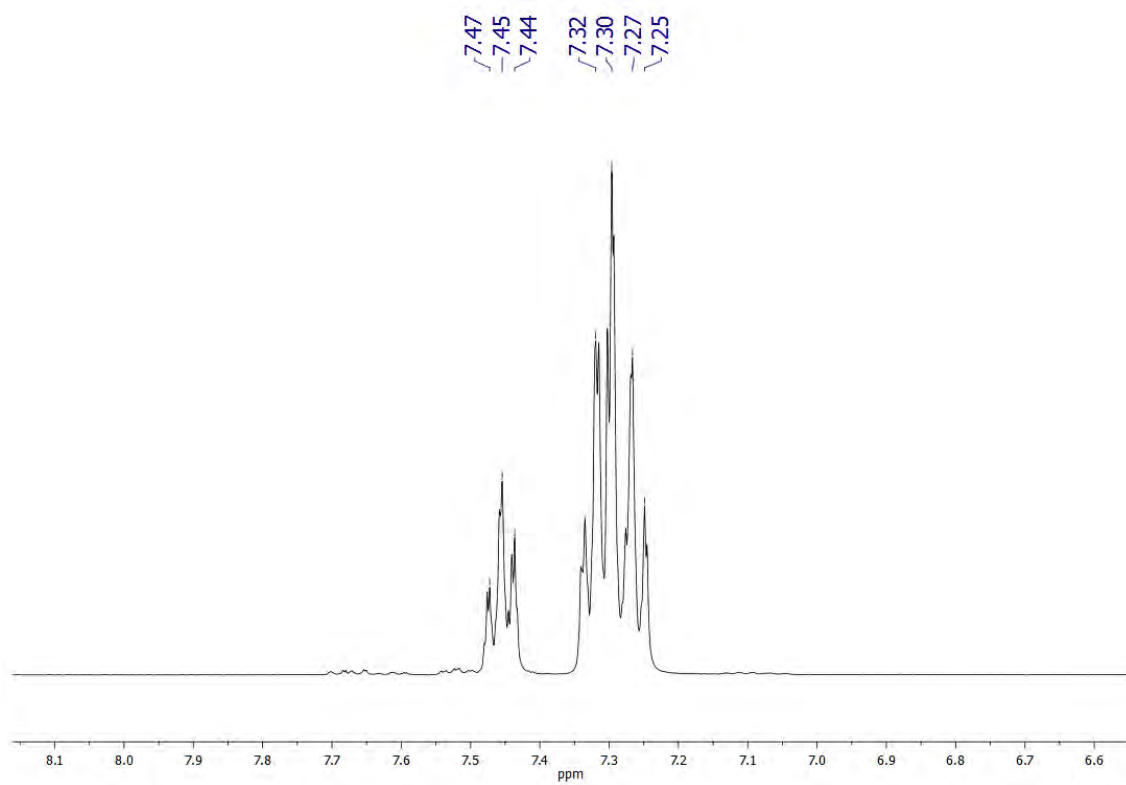
Análisis elemental: calculados para C₅₄H₄₅AuCl₃P₃Ge: C 55.86%, H 3.91%. Obtenidos: C 56.01%, H 3.86%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 721 [Au(Ph₃P)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 178.8 [GeCl₃]⁻ (100).

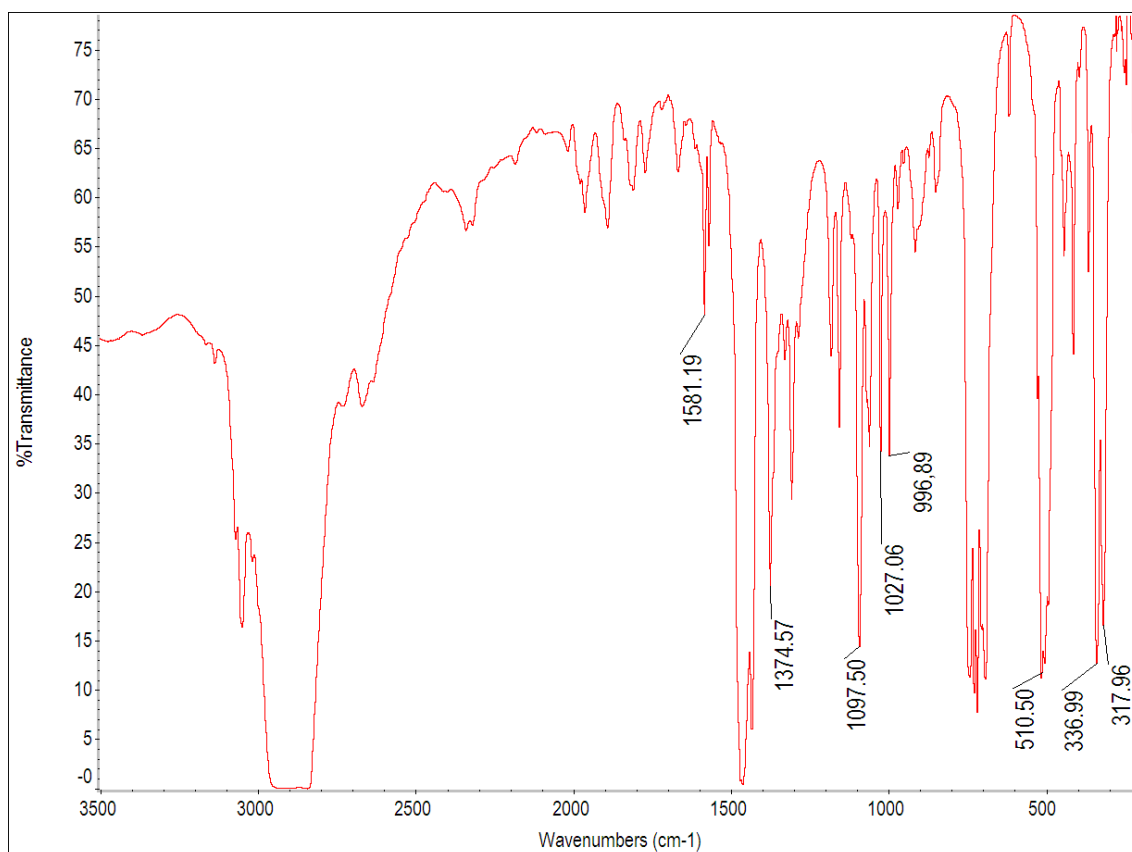
Λ_M (acetonitrilo): 77 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** en CD_2Cl_2 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** en CD_2Cl_2 .



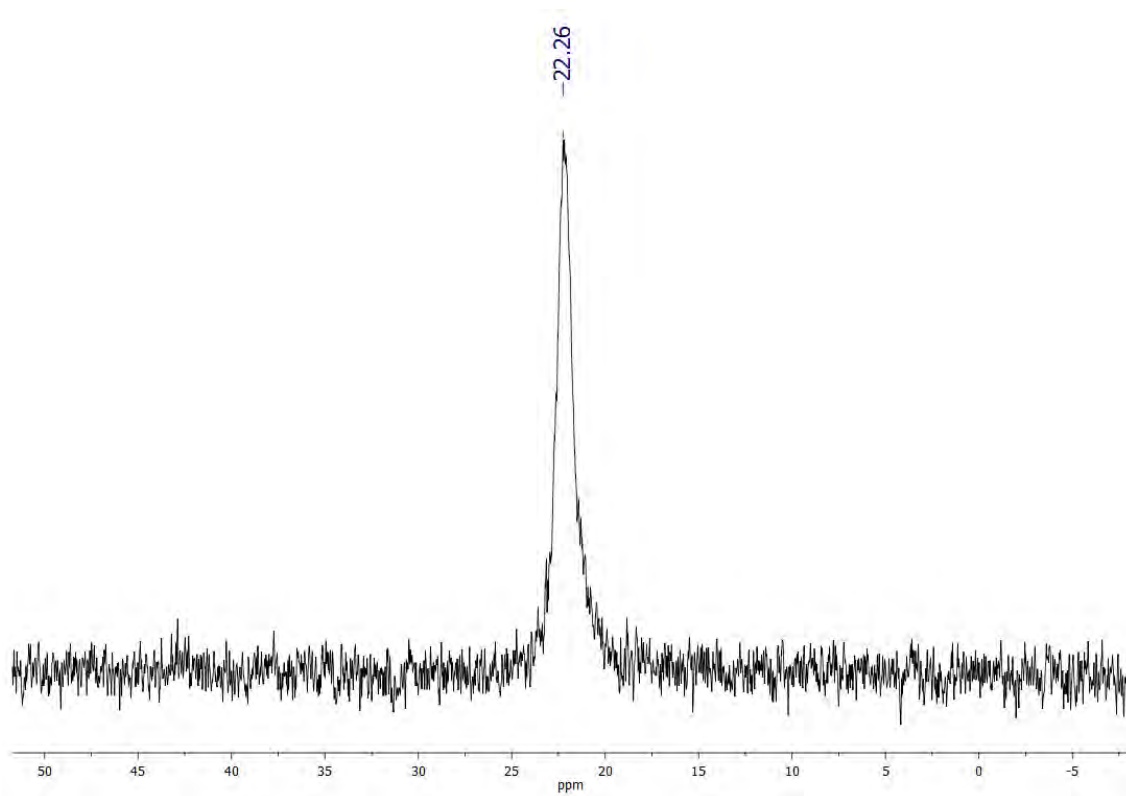
Espectro de IR del derivado **4** en Nujol.

[Au(GeCl₃)(P(*p*-tolyl)₃)₃] (5**)**

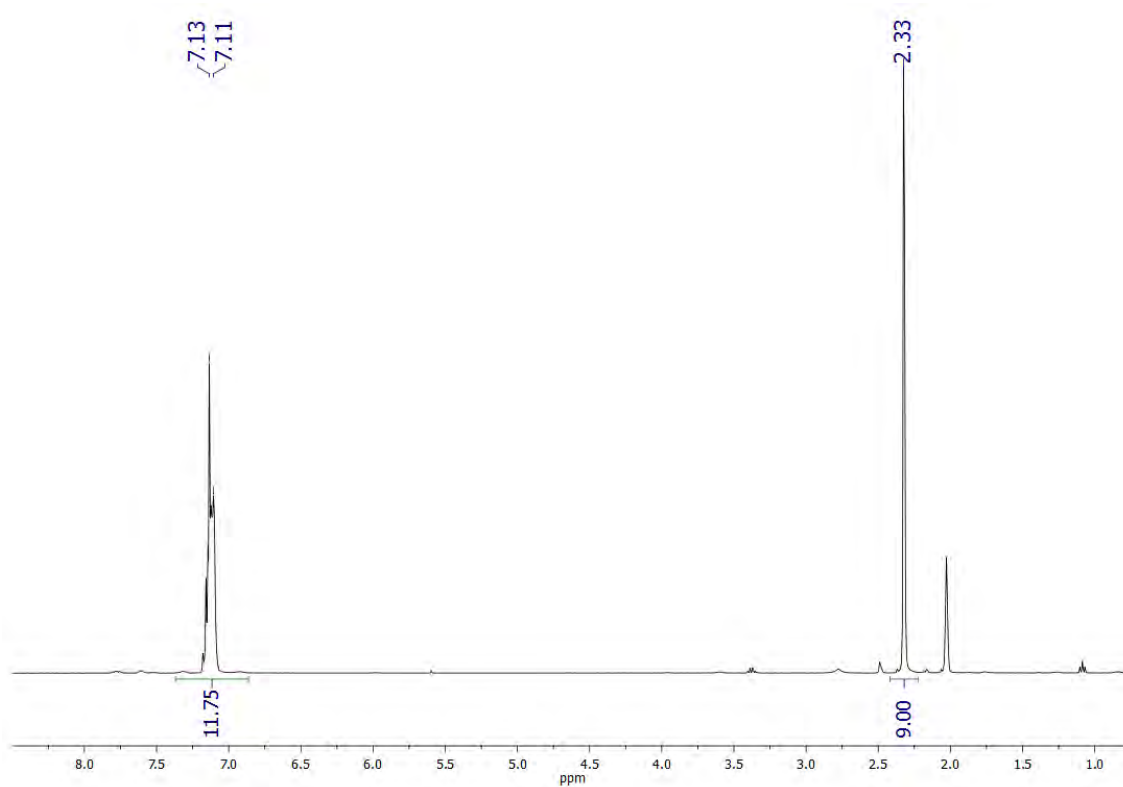
Rendimiento: 73%.

Análisis elemental: calculados para C₆₃H₆₃AuCl₃P₃Ge: C 58.78%, H 4.94%. Obtenidos: C 58.62%, H 4.80%.

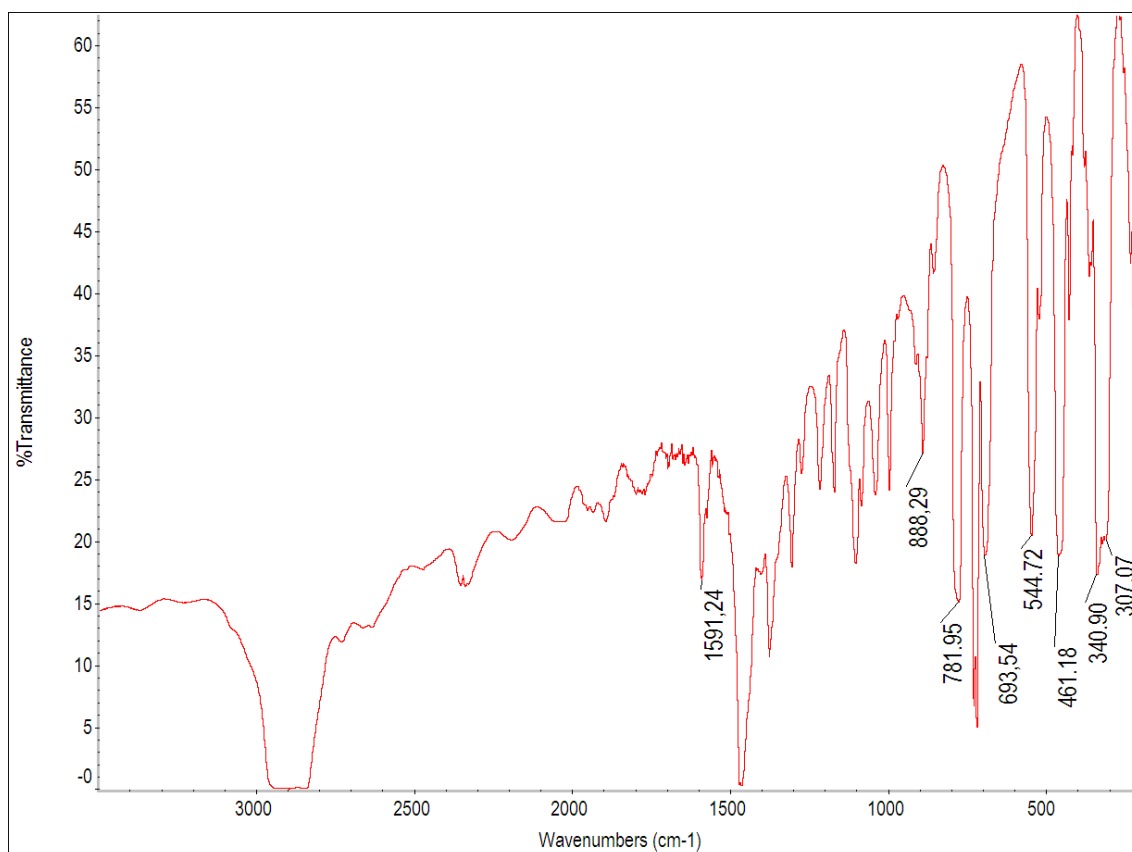
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 805 [Au(P(*p*-tolyl)₃)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 178.8 [GeCl₃]⁻ (20).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5** en THF d8.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



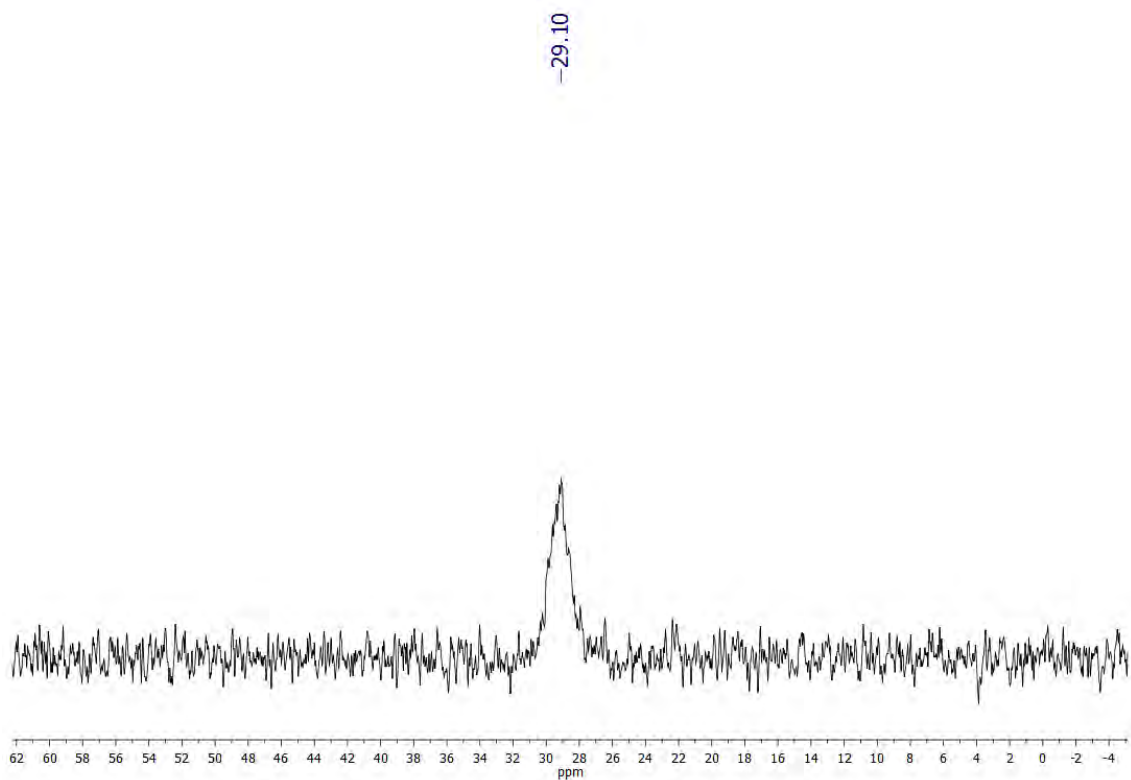
Espectro de IR del derivado **5** en Nujol.

[Au(GeCl₃)(P(*m*-tolyl)₃)₃] (6)

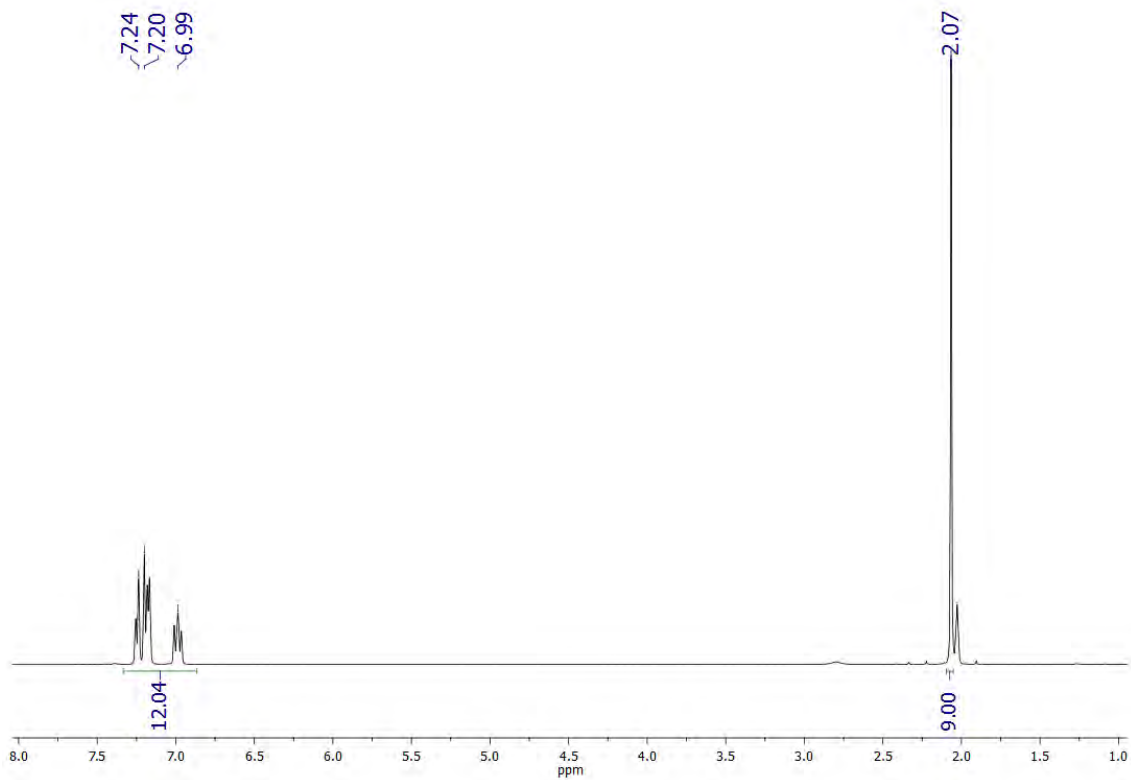
Rendimiento: 79%.

Análisis elemental: calculados para C₆₃H₆₃AuCl₃P₃Ge: C 58.70%, H 4.93%. Obtenidos: C 58.45%, H 5.15%.

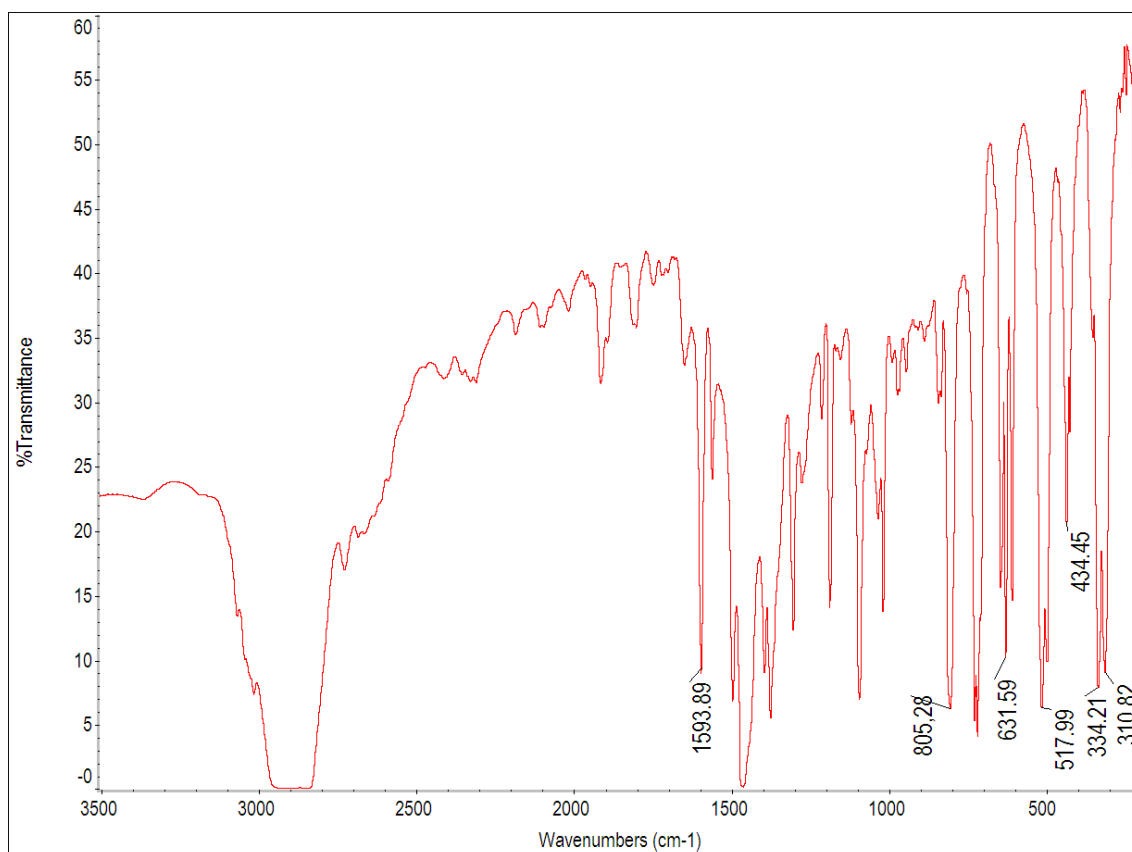
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 805 [Au(P(*m*-tolyl)₃)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 178.8 [GeCl₃]⁻ (100).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6** en THF d8.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** en THF d8.



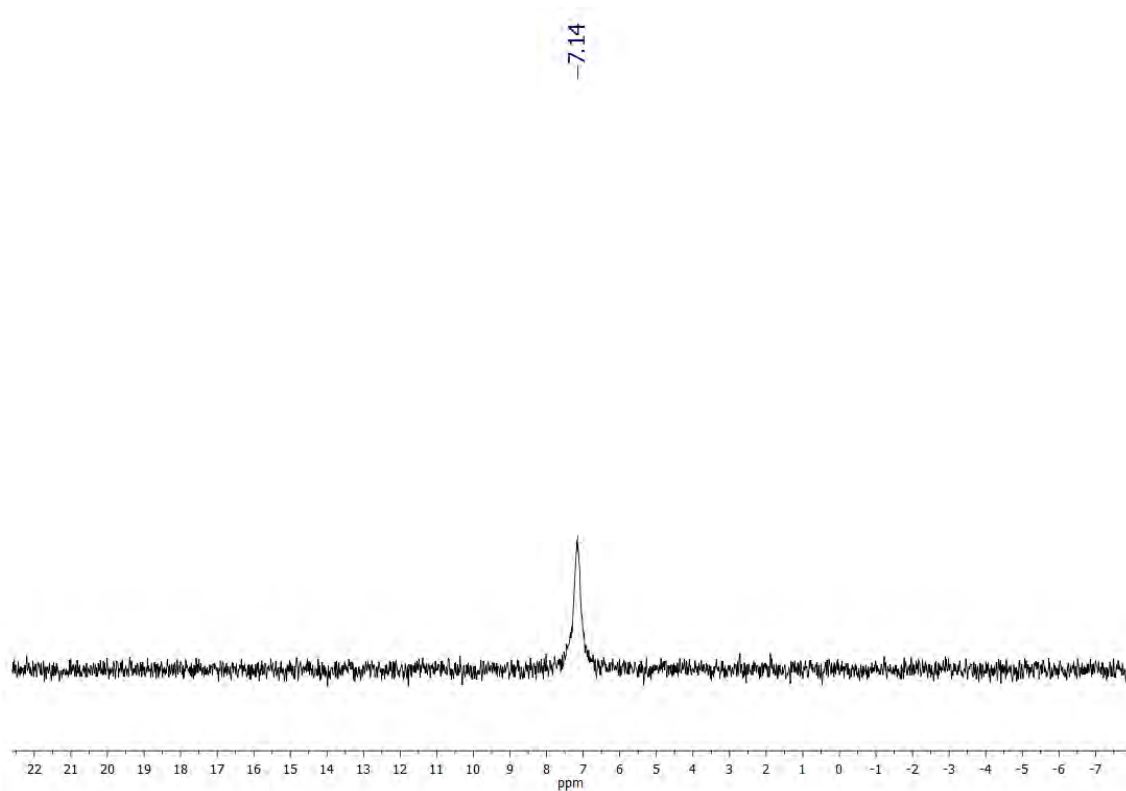
Espectro de IR del derivado **6** en Nujol.

[Au(GeCl₃(P(*o*-tolyl)₃)₂)] (7)

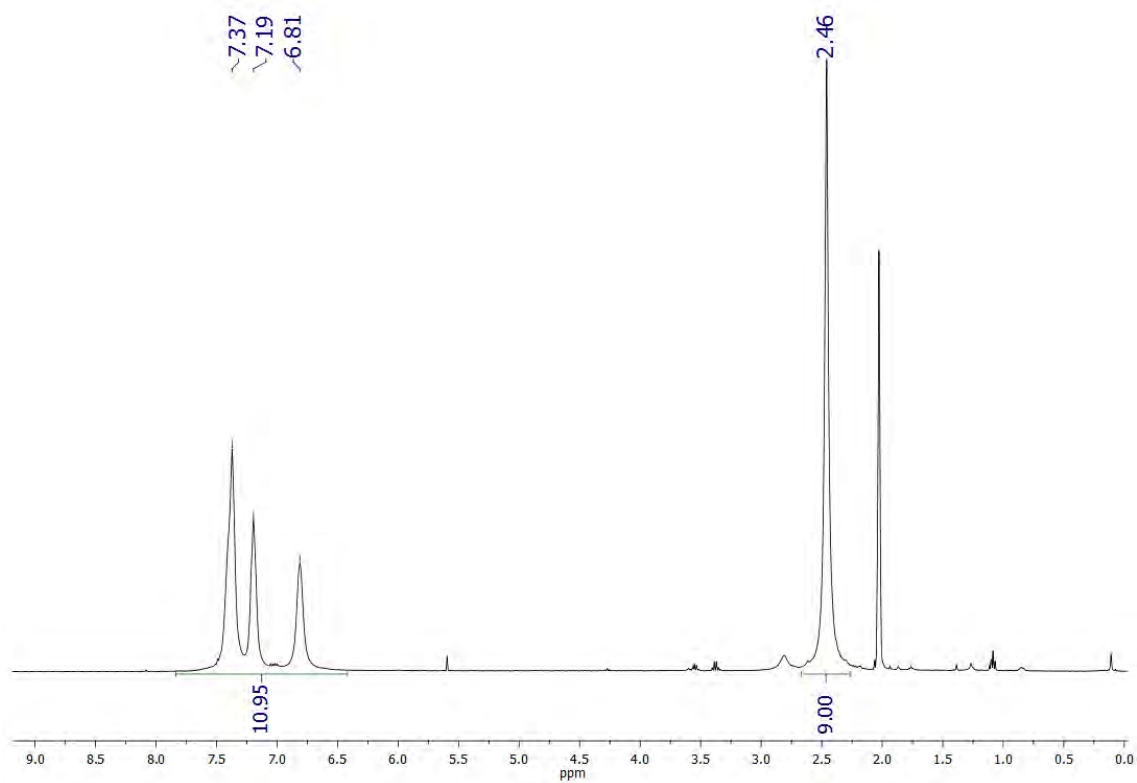
Rendimiento: 30%.

Análisis elemental: calculados para C₆₃H₆₃AuCl₃P₃Ge: C 51.23%, H 4.30%. Obtenidos: C 48.49%, H 4.23%.

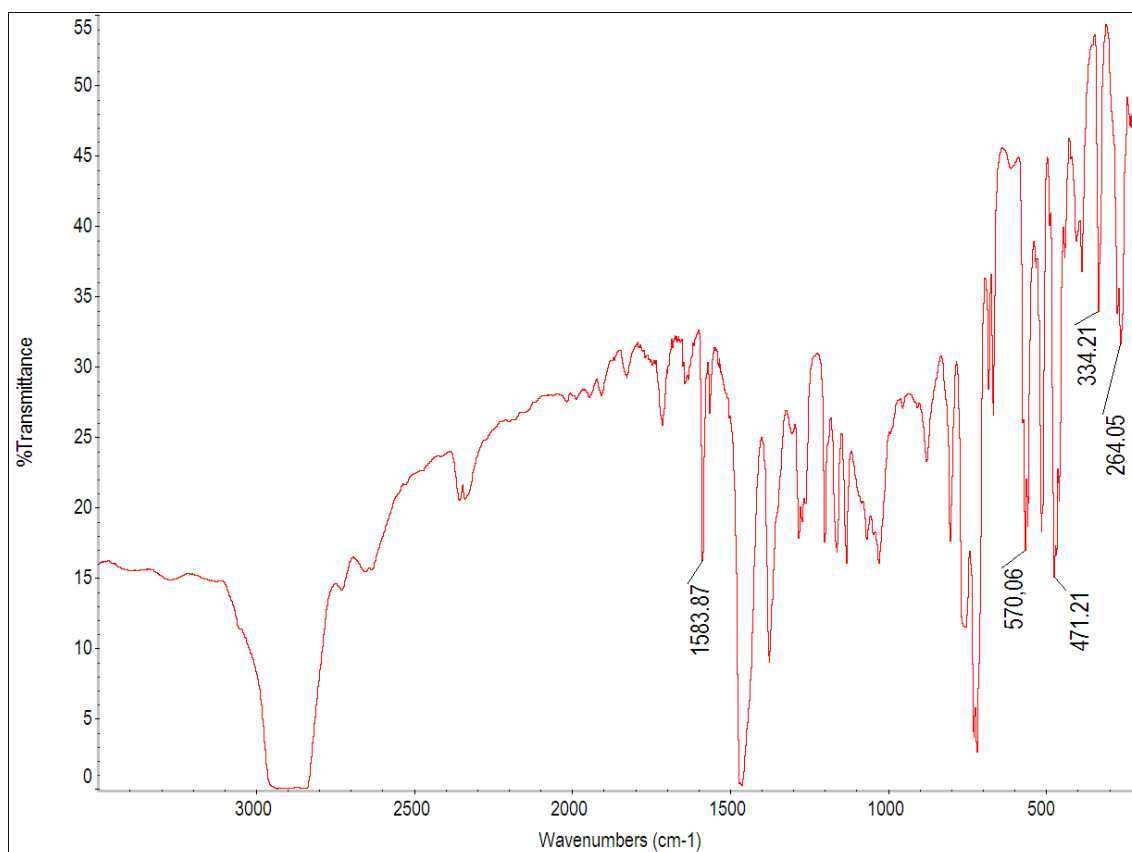
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 805 [Au(P(*o*-tolyl)₃)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 178.8 [GeCl₃]⁻ (26).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7** en THF d8.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado 7 en Nujol.

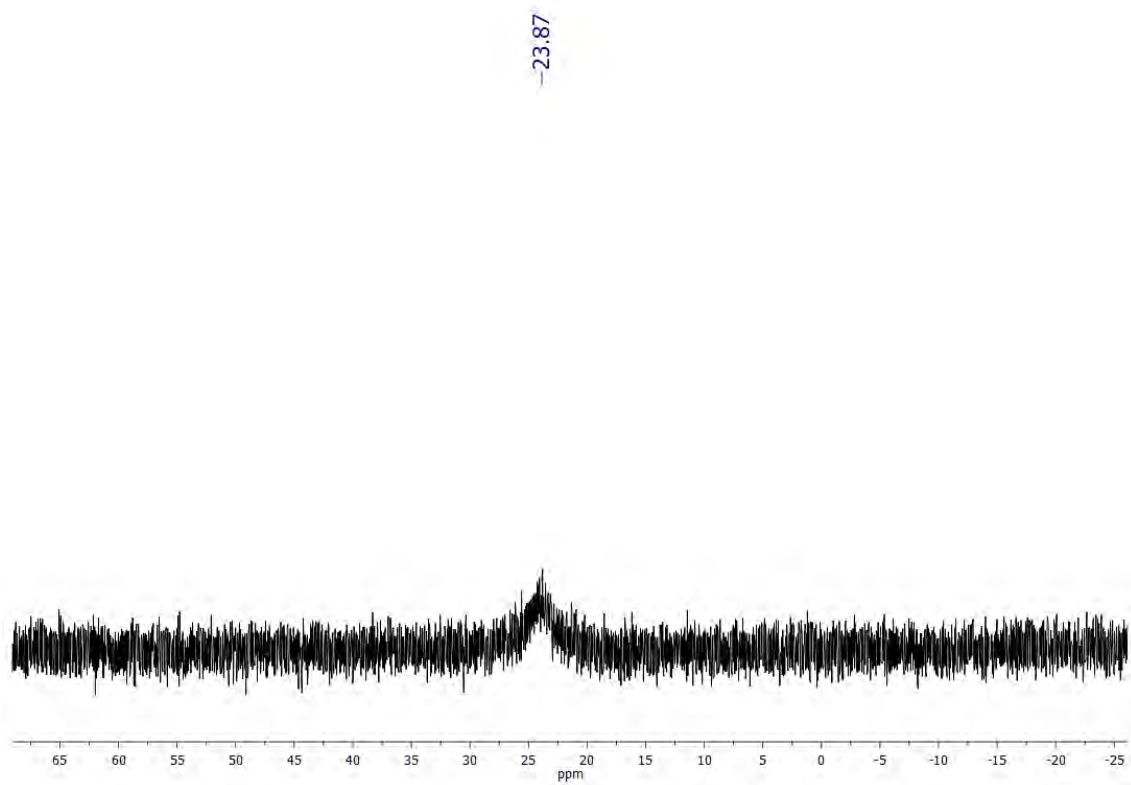
3.2. Síntesis de $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (8).

Sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (0.05 g, 0.066 mmol) en THF (30 mL) bajo atmosfera inerte, se añade HCl 0,56 M en dietileter (0.066 mmol, 118 μL) y se mantiene en agitación cinco minutos sin observarse ningún cambio en la disolución. A continuación, se adiciona $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ (0.0305 g, 0.132 mmol). Inmediatamente, se observa la aparición de un precipitado amarillo. Tras una hora con agitación constante, se filtra y el sólido amarillo obtenido se lava con THF (2x5 mL) y dietileter (2x5 mL).

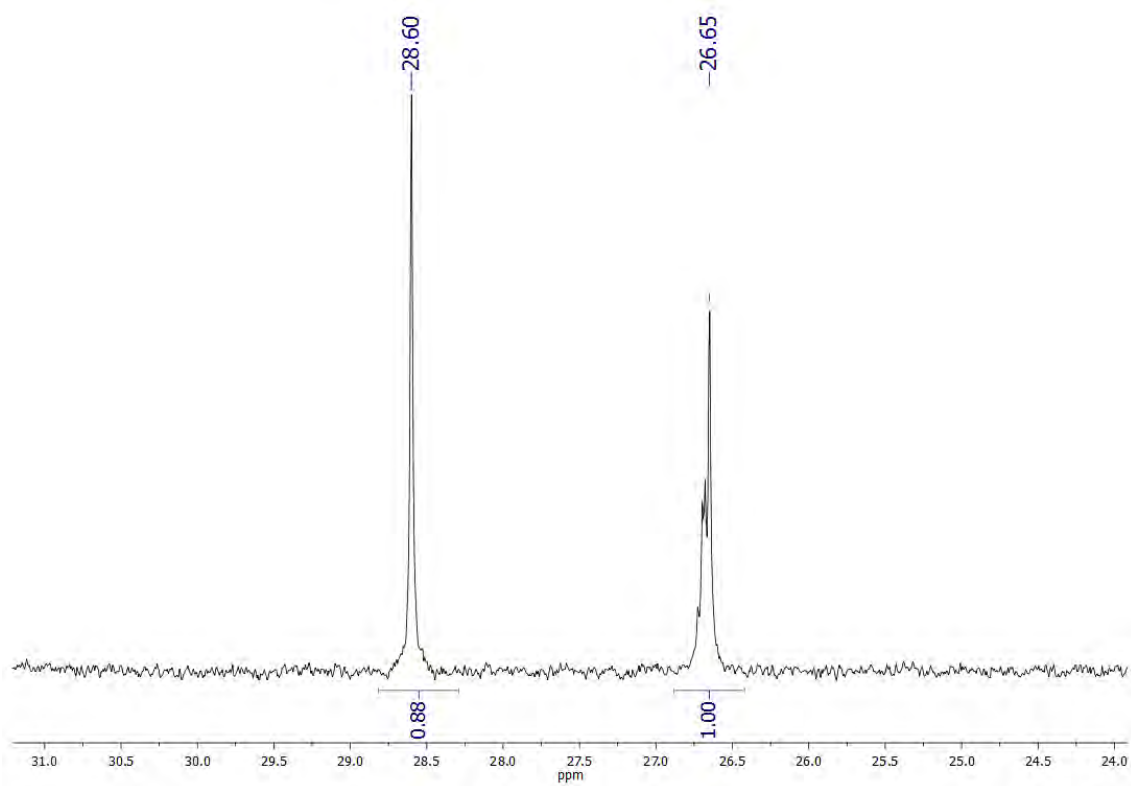
Rendimiento: 66%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{AuCl}_3\text{P}_3\text{Ge}$: C 37.73%, H 2.70%, N 2.59%.
Obtenidos: C 38.48%, H 2.89%, N 2.88%.

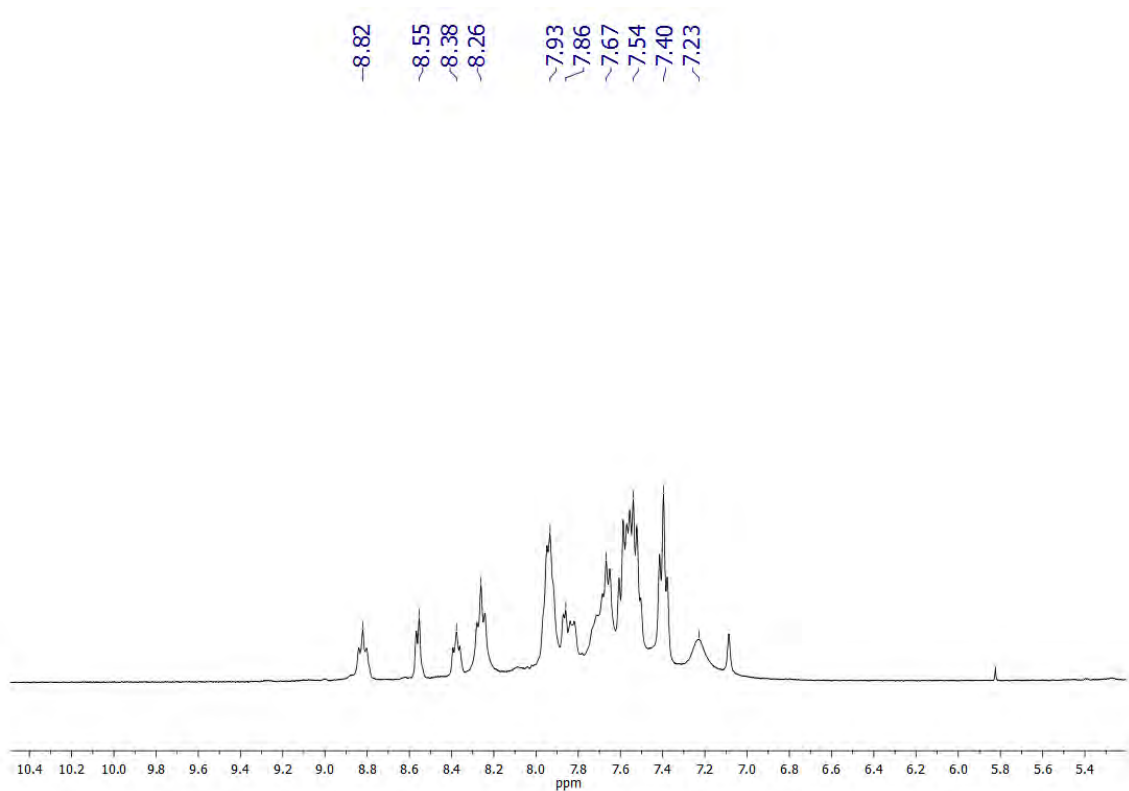
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 723 $[(\text{PPh}_2\text{py})_2\text{Au}]^+$ (100);
(-) m/z (%): 178.8 $[\text{GeCl}_3]^-$ (100); 554.6 $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ (37).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ y temperatura ambiente.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a baja temperatura (203 K).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a 77 K.



Espectro de IR del derivado **8** en Nujol.

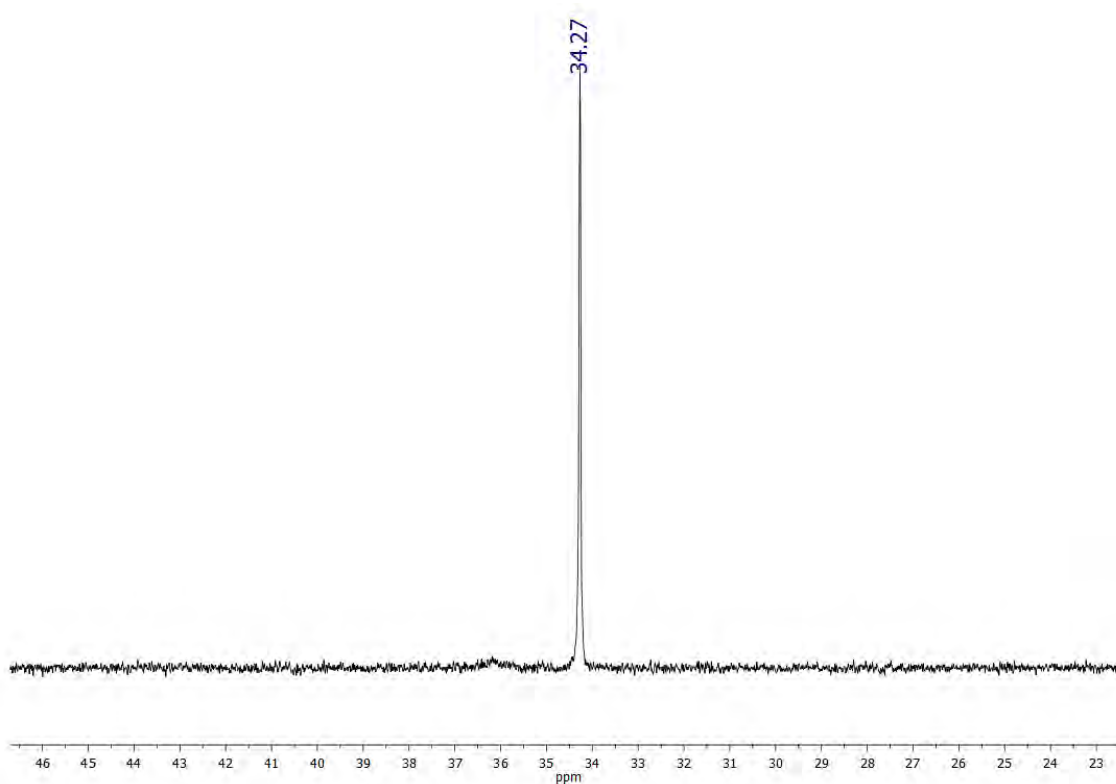
3.3. Síntesis de $[\text{Au}_2\{\mu\text{-}1,2\text{-CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3(\text{GeCl}_2(\text{tht}))]$ (**9**).

Sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ (0.1 g, 0.312 mmol) en 20 mL de THF a -45°C y bajo atmosfera inerte, se añade GeCl_2 -diox (0.0959 g, 0.416 mmol) en relación molar 3:4. La mezcla de reacción toma un color rojo intenso. Después de 10 minutos se adicionan dos equivalentes de dppm (0.0799 g, 0.208 mmol) e instantáneamente la disolución toma un color amarillo. Se deja en agitación hasta llegar a temperatura ambiente. Se evapora a mínimo volumen y se añade n-hexano que conduce a la precipitación del producto como un sólido amarillo.

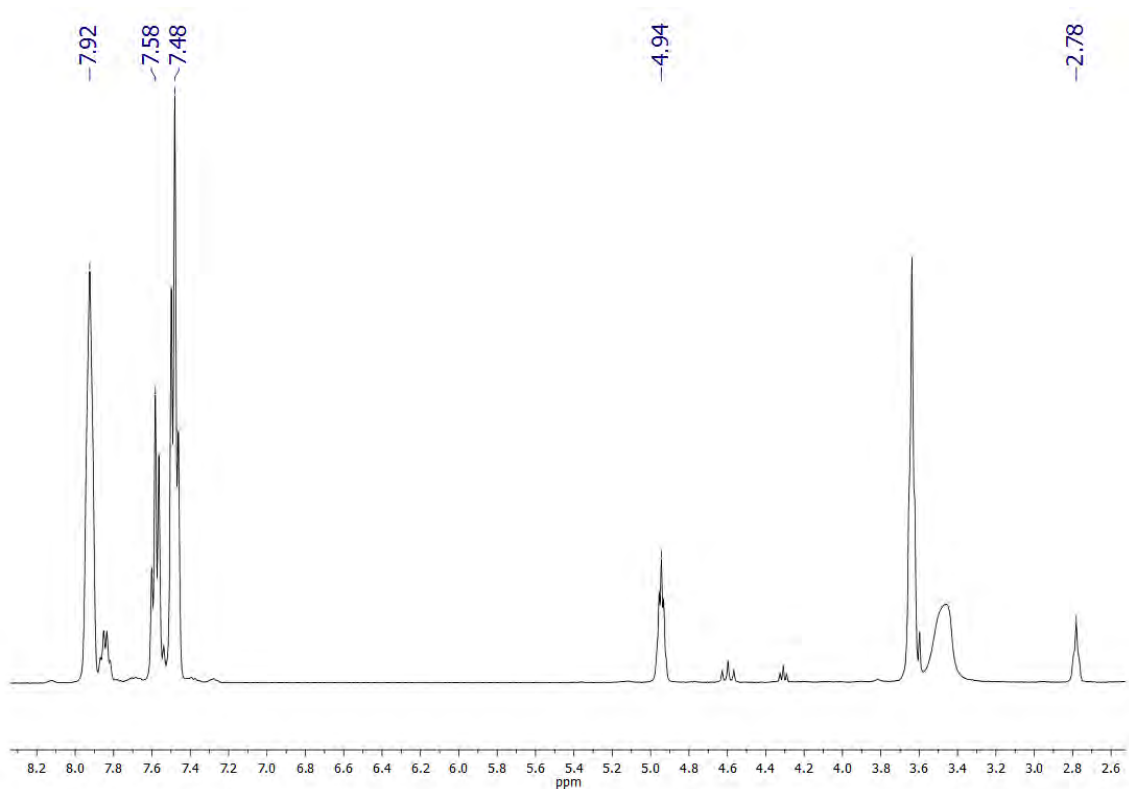
Rendimiento: 75%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{Ge}_2\text{P}_4$: C 30.47%, H 2.46%, S 1.51%.
Obtenidos: C 31.61%, H 2.98%, S 0.51%.

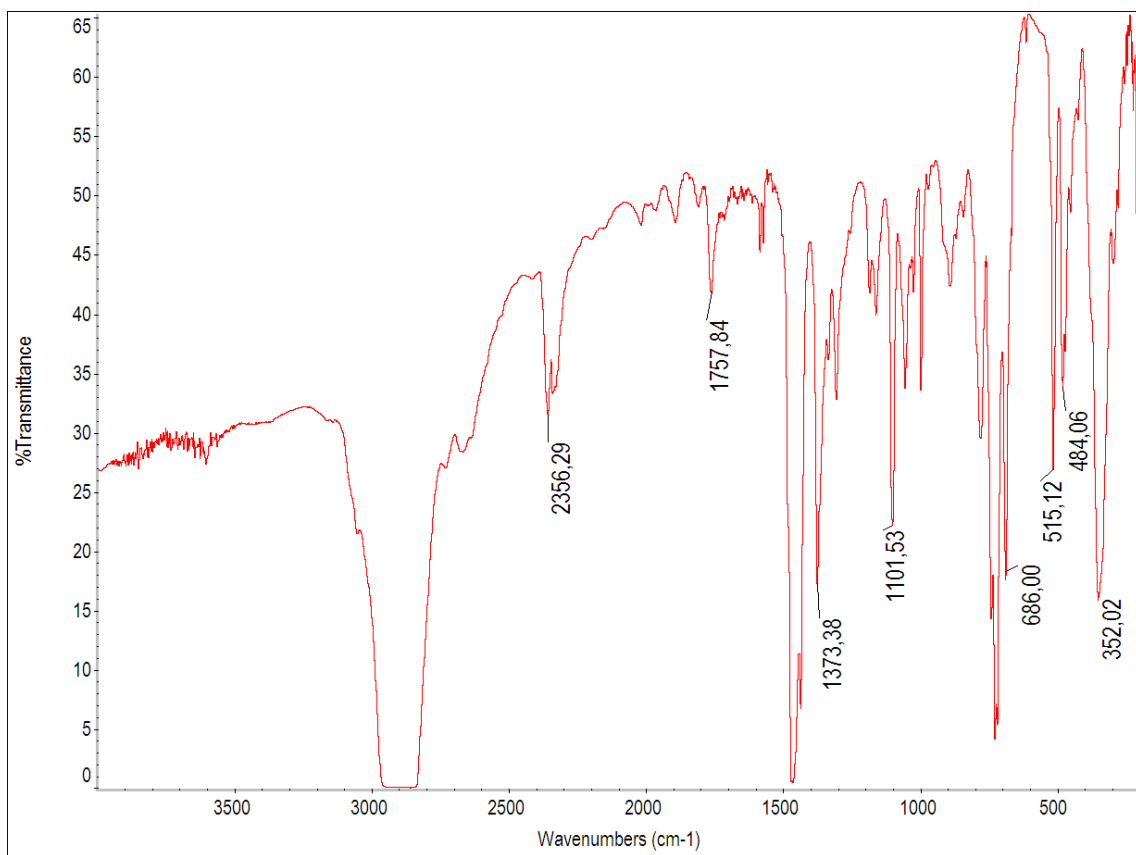
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 581 $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ (100);
(-) m/z (%): 410.7 $[(\text{GeCl}_3)(\text{GeCl}_2(\text{THT}))]^-$ (38), 554.5 $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]^-$ (15).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **9** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **9** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **9** en Nujol.

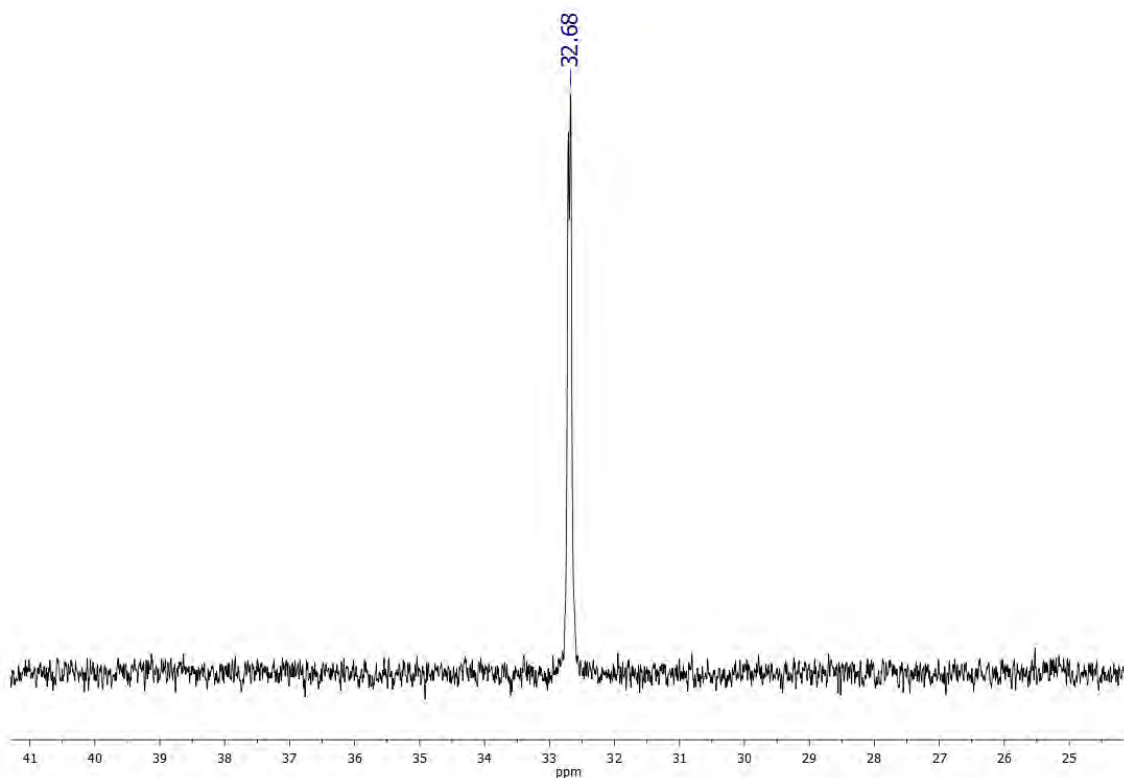
3.4. Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{GeCl}_3)_2\{\mu\text{-1,2-CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**10**).

Sobre una disolución de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$ (0.1 g, 0.081 mmol) en 30 mL de THF a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte, se añaden dos equivalentes de $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ (0.0373 g, 0.162 mmol). La mezcla de reacción toma un color amarillo intenso que va atenuándose poco a poco. Después de 2 horas en agitación se evapora el disolvente hasta un volumen mínimo y se añade dietileter que conduce a la precipitación del producto como un sólido blanco sucio.

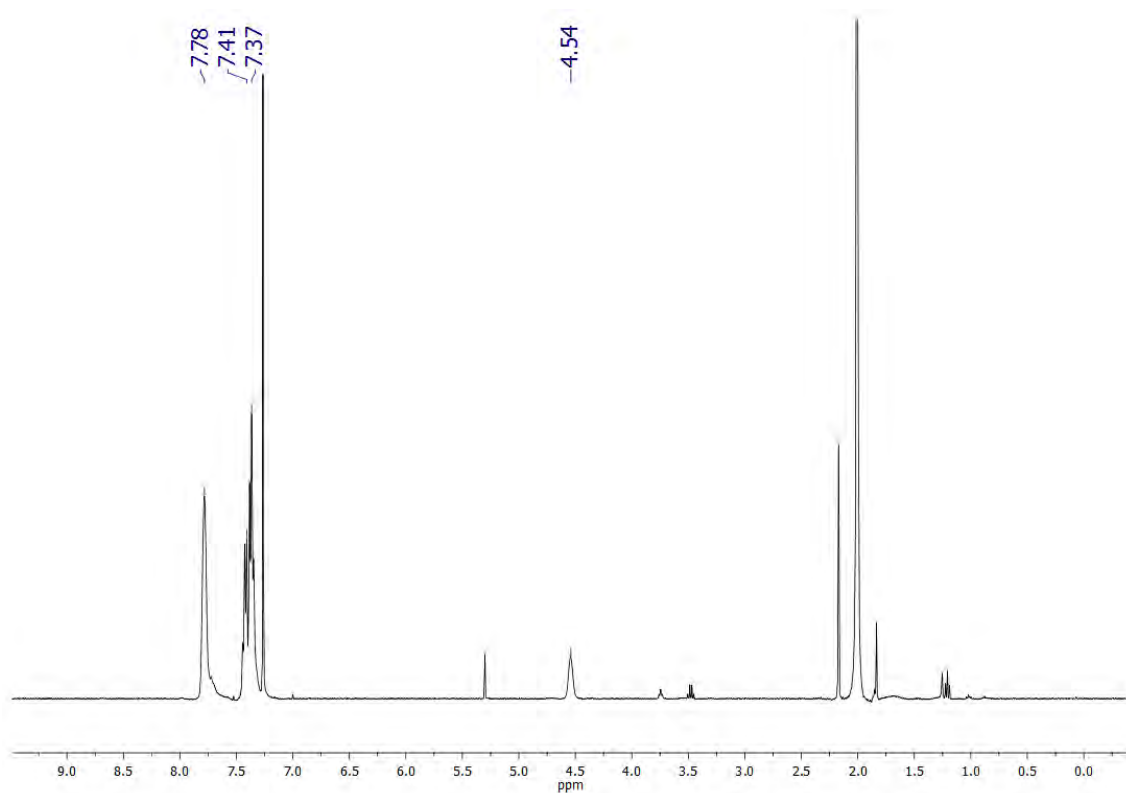
Rendimiento: 85%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{Ge}_2\text{P}_4$: C 39.49%, H 2.92%.
Obtenidos: C 39.44%, H 3.09%.

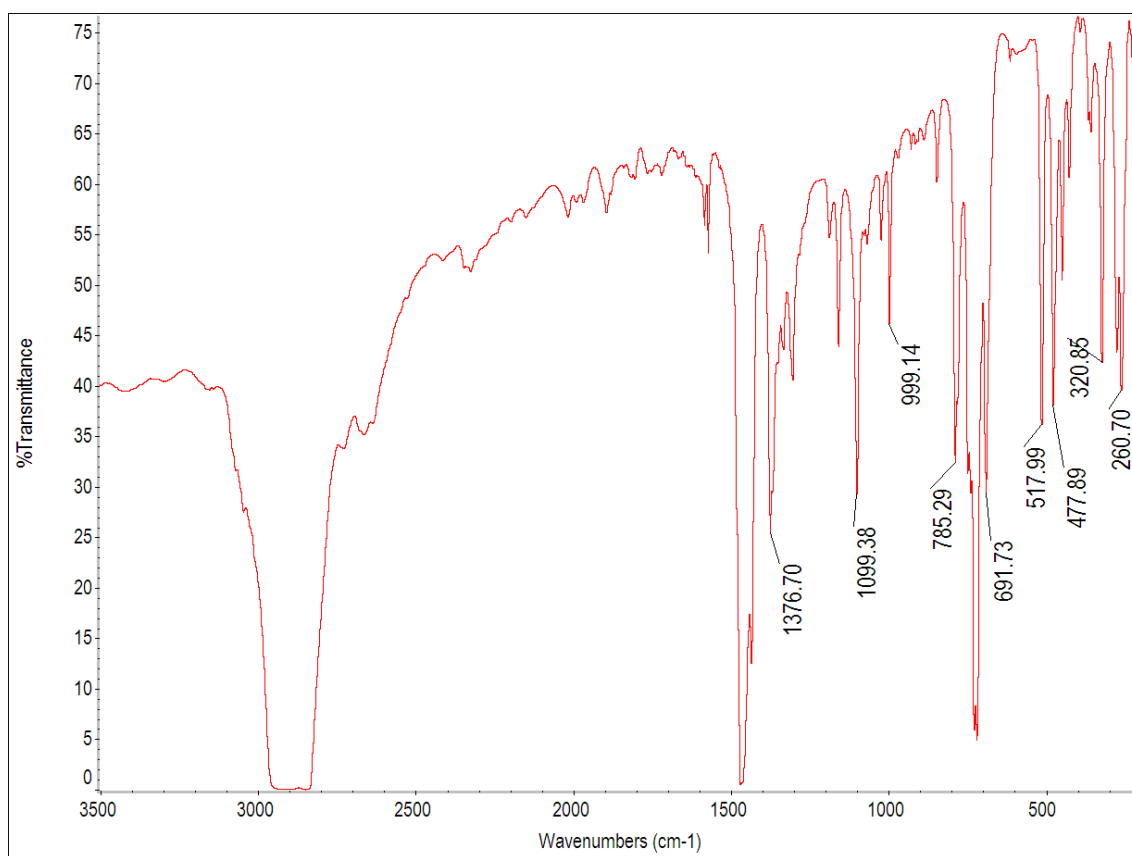
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 581 $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ (100);
(-) m/z (%): 178.7 $[\text{GeCl}_3]^-$ (38).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **10** en CDCl_3 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **10** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **10** en Nujol.

3.5. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{GeCl}_3)\{\mu\text{-}1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**11**) y $[\text{Au}\{\mu\text{-}1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]$ (**12**).

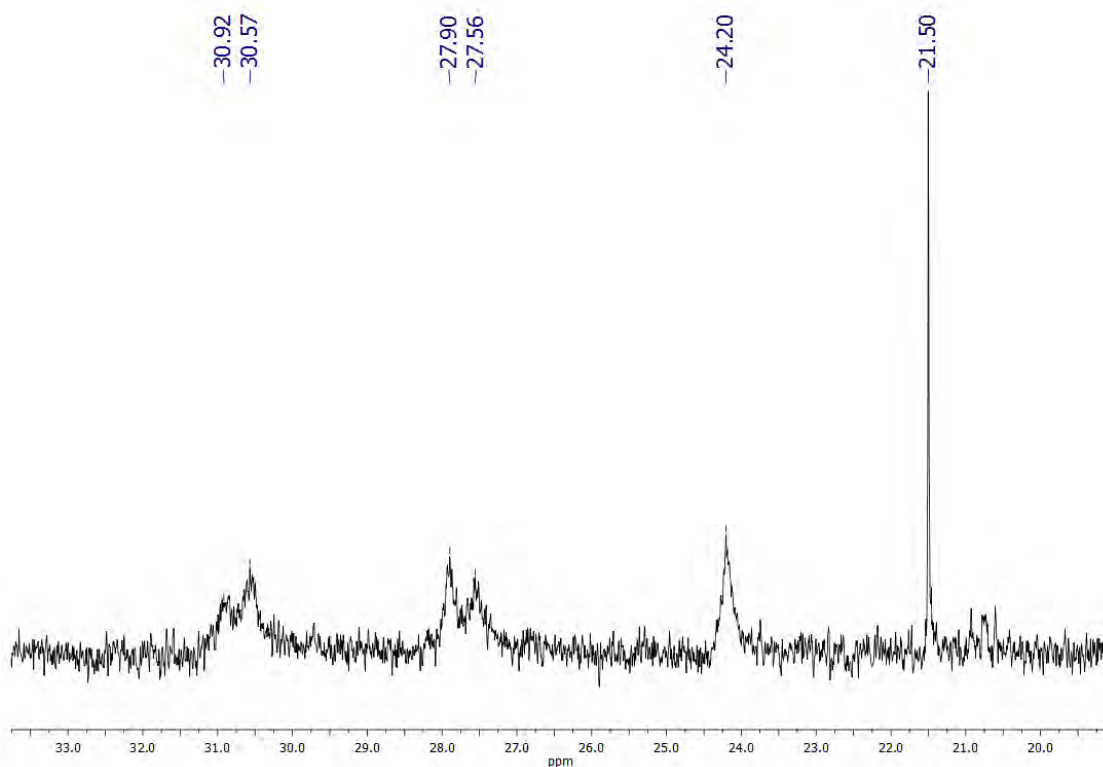
Sobre una disolución de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppb})]$ (0.1 g, 0.110 mmol) en 20 mL de THF a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte, se añade una disolución de $\text{GeCl}_2\cdot\text{diox}$ (0.0253 g, 0.110 mmol para **11** y 0.051 g, 0.220 mmol para **12**) en THF (15mL). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante dos horas resultando una disolución amarilla. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente hasta un volumen mínimo y se añade *n*-hexano que conduce a la precipitación de los productos como sólidos amarillos y que serán separados de la disolución mediante filtración.

$[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{GeCl}_3)\{\mu\text{-}1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**11**)

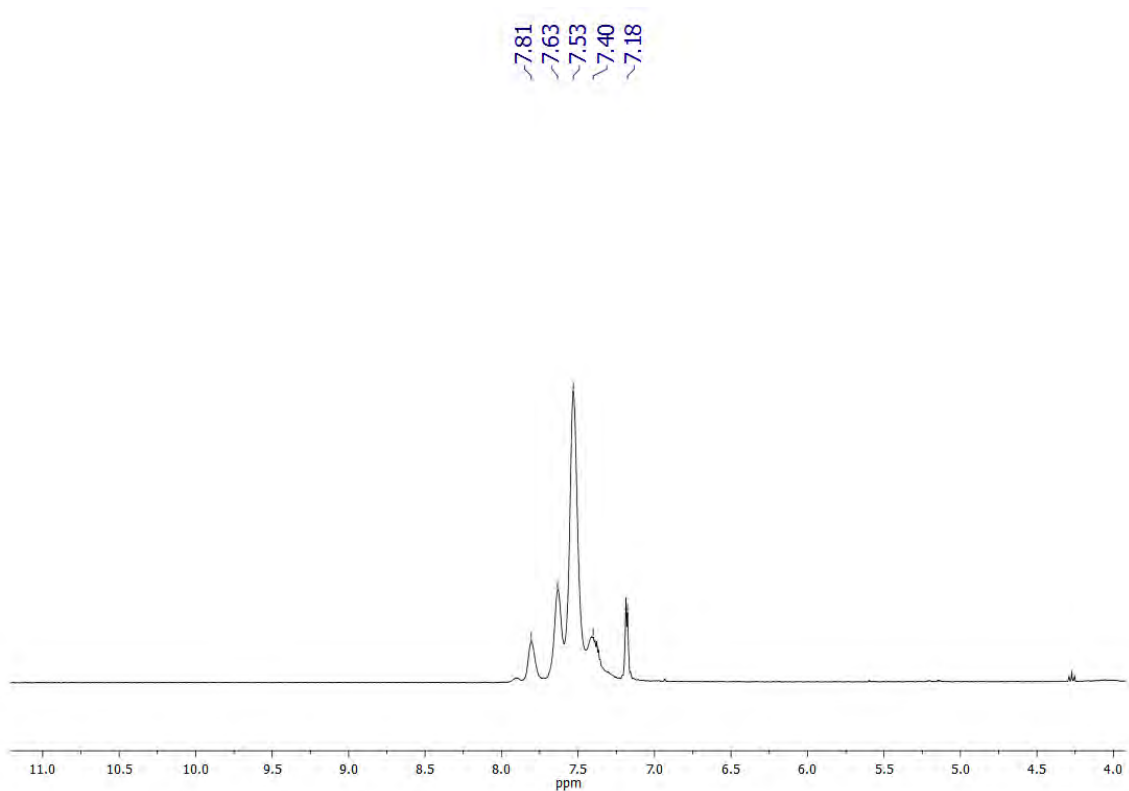
Rendimiento: 80%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{Cl}_4\text{GeP}_2$: C 34.16%, H 2.29%. Obtenidos: C 33.24%, H 2.75%.

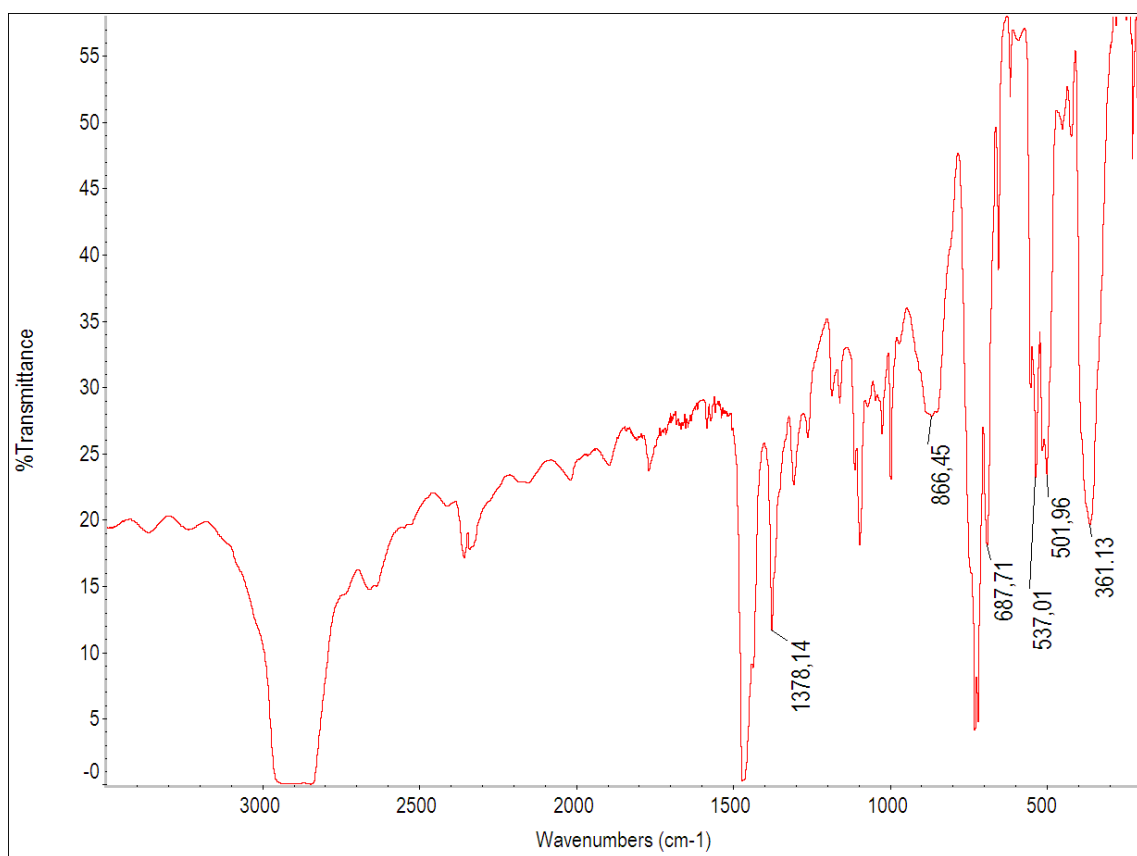
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 1089 $[\text{Au}(\text{dppb})_2]^+$ (100), 1321 $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{dppb})_2]^+$ (30); (-) m/z (%): 410.7 $[\text{AuCl}(\text{GeCl}_3)]^-$ (100).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **11** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **11** en Nujol.

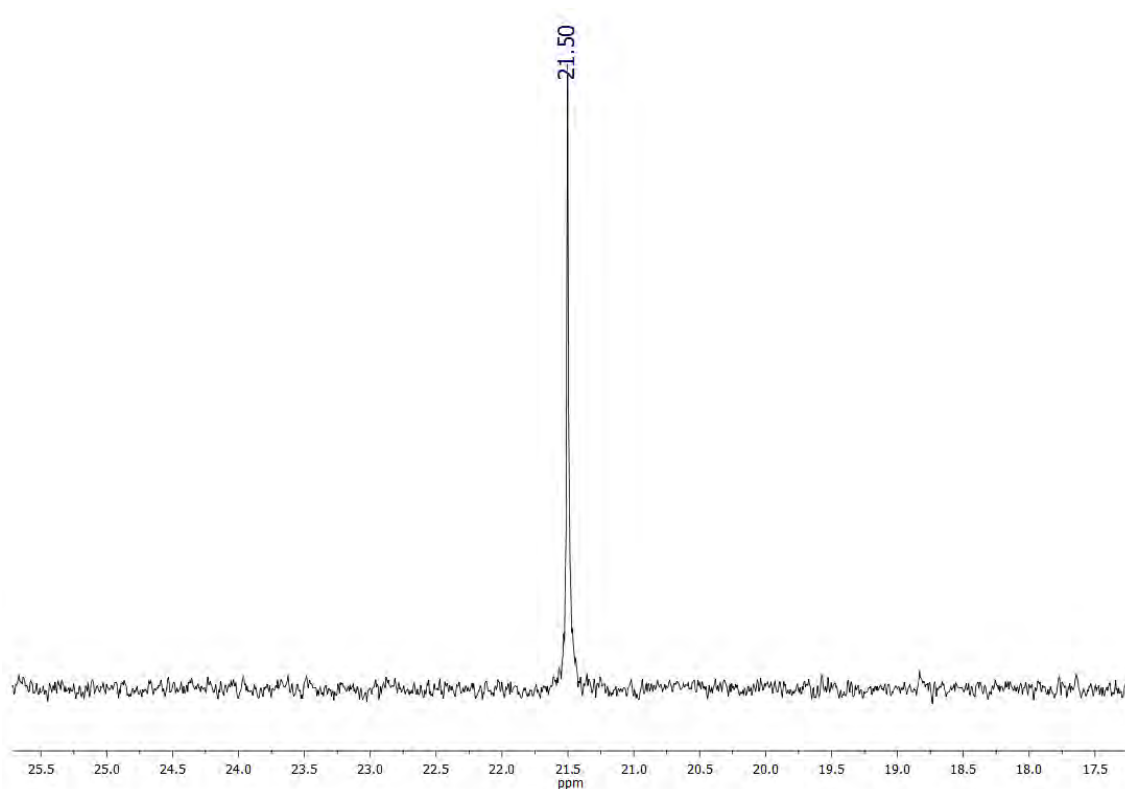
[Au{ μ -1,2-C₆H₄(PPh₂)₂}₂][Au(GeCl₃)₂] (12)

Rendimiento: 45%.

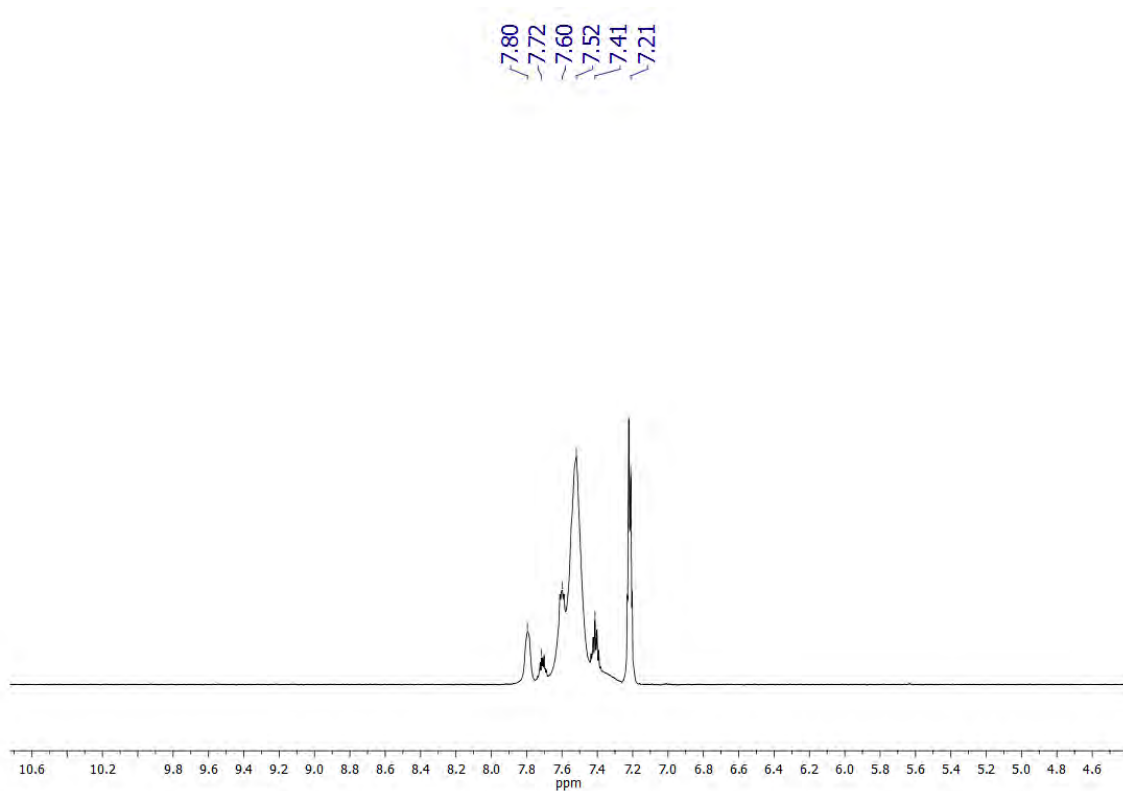
Análisis elemental: calculados para C₃₀H₂₄Au₂Cl₆Ge₂P₂: C 30.07%, H 2.02%.

Obtenidos: C 30.92%, H 2.47%.

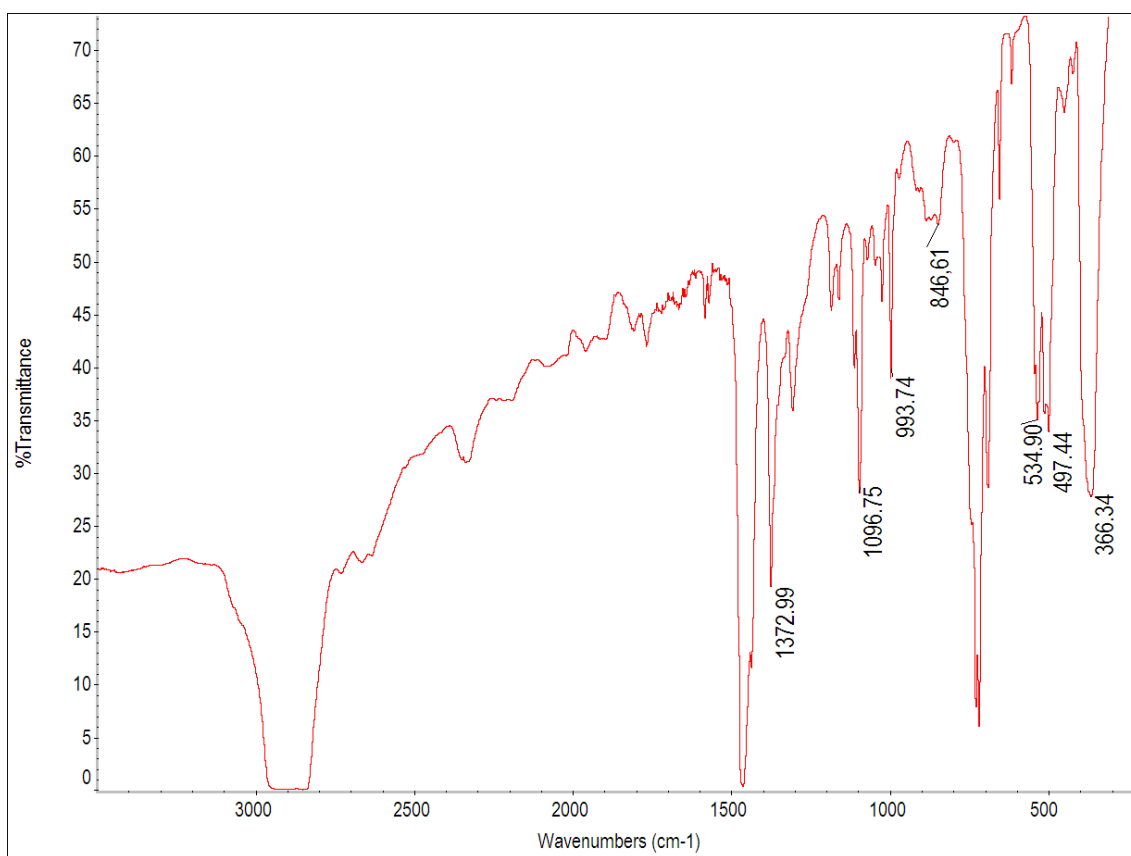
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 1089 [Au(dppb)₂]⁺ (100), 1321 [Au₂Cl(dppb)₂]⁺ (46); (-) m/z (%): 178.7 [GeCl₃]⁻ (38).



Espectro de RMN de ³¹P{¹H} del compuesto **12** en CDCl₃.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **12** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **12** en Nujol.

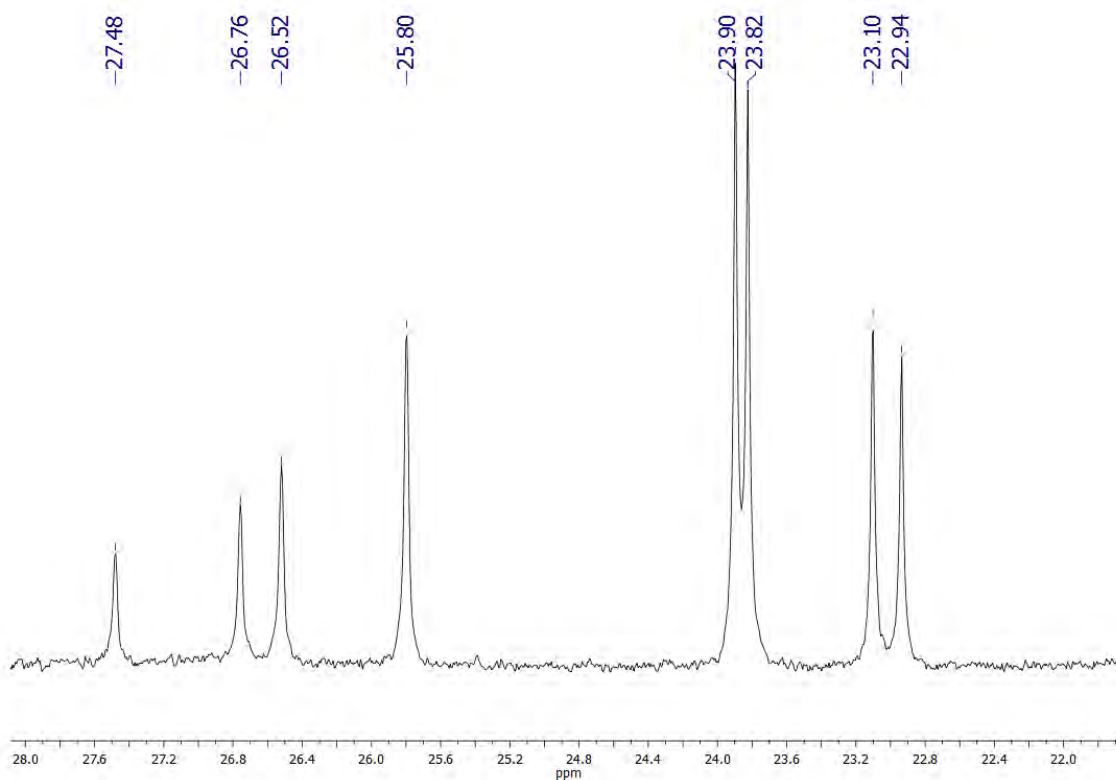
3.6. Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{GeCl}_3)\{\text{TRIPHOS}\}]$ (**13**).

Sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{tbt})]$ (0.06 g, 0.187 mmol) en 30 mL de THF a -40°C y bajo atmosfera inerte, se añade el GeCl_2 -diox (0.043 g, 0.187 mmol). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 30 minutos resultando una disolución roja intensa. Transcurrido este tiempo, se adiciona el ligando TRIPHOS (0.1 g, 0.187 mmol), observándose la pérdida de color de la disolución. Se deja que vaya aumentando la temperatura. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se evapora el disolvente hasta un volumen mínimo y se añade *n*-hexano precipitando un sólido de color blanco que se separa por filtración.

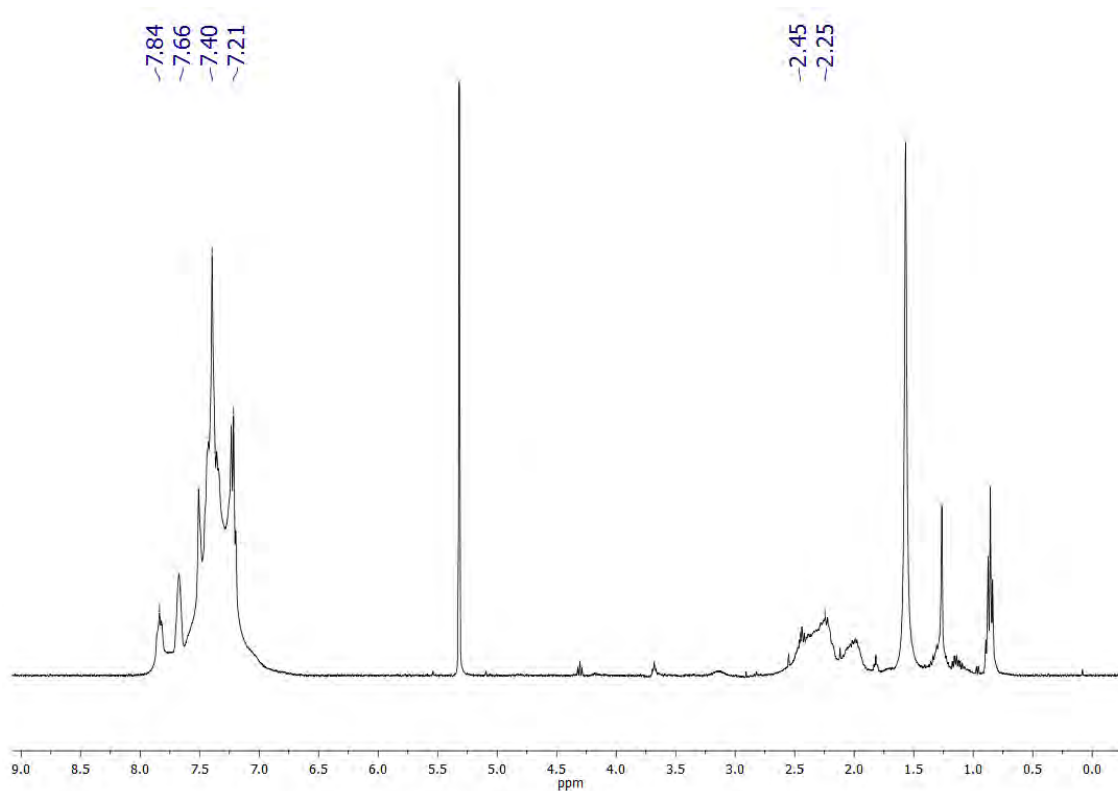
Rendimiento: 89%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{AuCl}_3\text{GeP}_3$: C 44.85%, H 3.65%. Obtenidos: C 44.55%, H 3.85%.

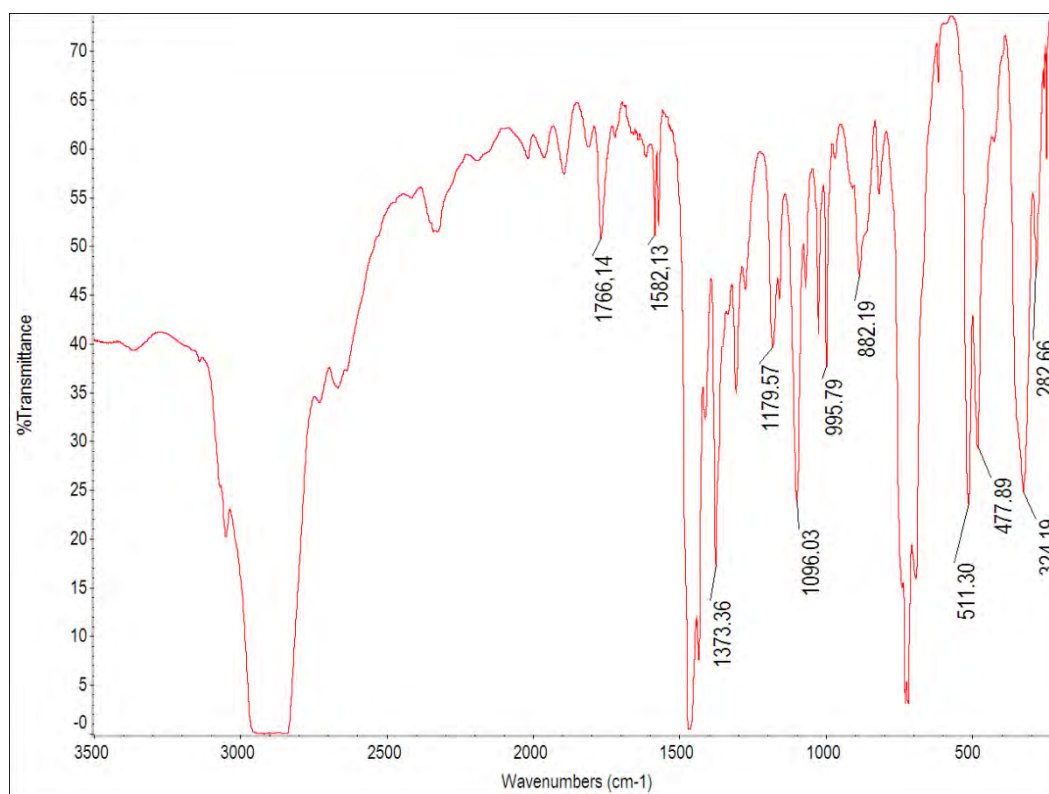
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 731 $[\text{Au}(\text{TRIPHOS})]^+$ (100); (-) m/z (%): 178.7 $[\text{GeCl}_3]^-$ (100).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **13** en CD_2Cl_2 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **13** en CD_2Cl_2 .



Espectro de IR del derivado **13** en Nujol.

B. Compuestos heterometálicos de Au(I) y Sn(II)

3.7. Síntesis de $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{L})_3]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ (**14**), PMe_2Ph (**15**), PMePh_2 (**16**), PPh_3 (**17**), $\text{L} = \text{P}(p\text{-tol})_3$ (**18**), $\text{L} = \text{P}(m\text{-tol})_3$ (**19**)) y $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(o\text{-tol})_3)_2]$ (**20**).

Sobre una suspensión de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (0.3205 g, 1 mmol) en 15 ml de acetona a -40°C se añade una disolución de $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.2256 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 30 minutos resultando una disolución naranja-rojiza. Transcurrido este tiempo, se adiciona tres equivalentes de la correspondiente fosfina (3 mmol, 0.2282 g, 3 mL de una disolución 1M en THF de PMe_3 (**14**); 3 mmol, 0.4140 g, 0.426 mL de PMe_2Ph (**15**); 3 mmol, 0.60 g, 0.559 mL de PMePh_2 (**16**); 3 mmol, 0.7863 g de PPh_3 (**17**) 3 mmol, 0.9131 g de $\text{P}(p\text{-tol})_3$ (**18**), 3 mmol, 0.9134 g de $\text{P}(m\text{-tol})_3$ (**19**), 2 mmol, 0.6097 g de $\text{P}(o\text{-tol})_3$ (**20**)). Se observa que la disolución toma un color amarillo. Se deja que vaya aumentando la temperatura hasta temperatura ambiente, provocando la aparición de un precipitado blanco en el caso de los compuestos **13**, **15** y **16**. Sin embargo, para aislar el compuesto **14**, **18-20** es necesario concentrar la disolución hasta un volumen mínimo y precipitar con dietiléter. Finalmente, los 7 productos se separan por filtración y se lavan con dietiléter (2x10 mL).

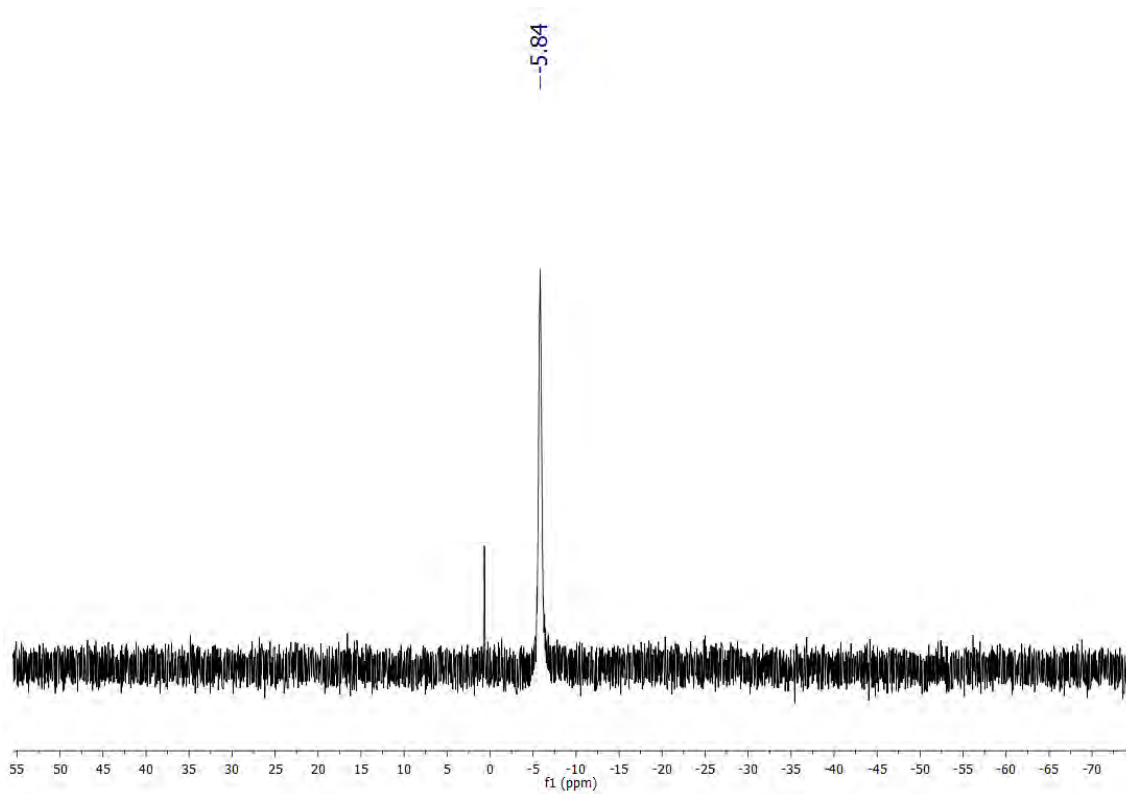
$[\text{Au}(\text{SnCl}_3)(\text{PMe}_3)_3]$ (**14**)

Rendimiento: 57%.

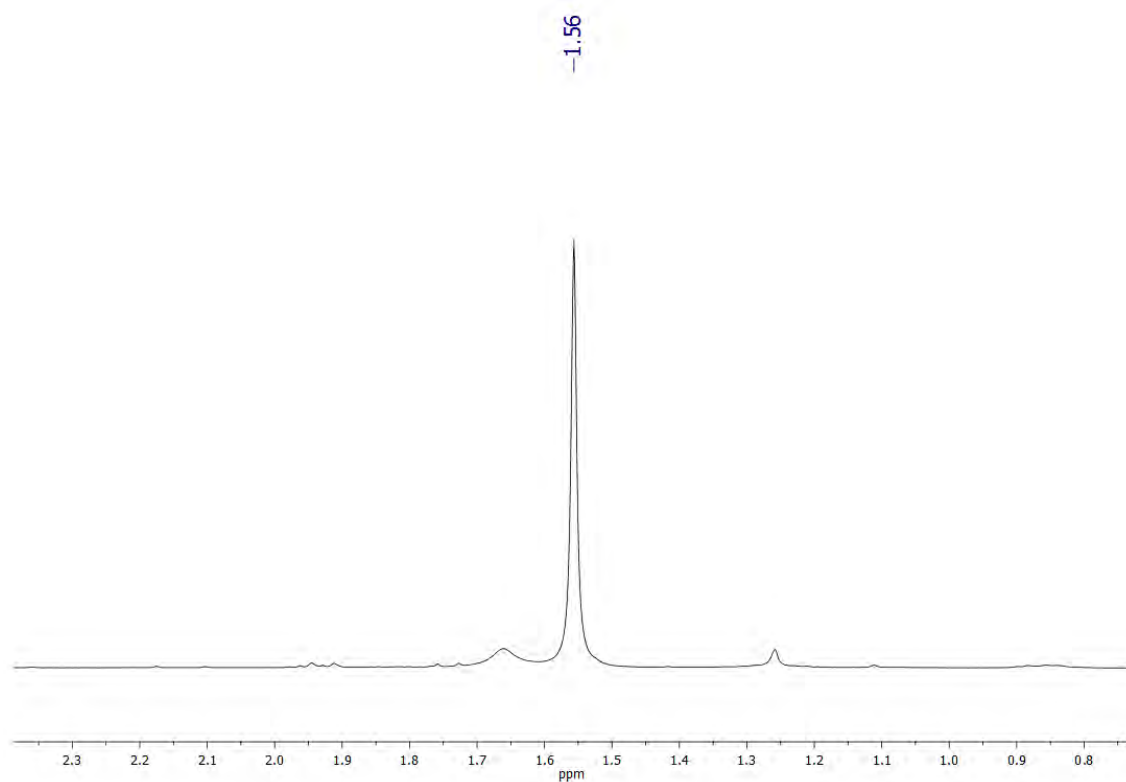
Análisis elemental: calculados para $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{AuCl}_3\text{P}_3\text{Sn}$: C 16.61%, H 4.19%. Obtenidos: C 15.90%, H 3.90%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 349 $[\text{Au}(\text{Me}_3\text{P})_2]^+$ (100); (-) m/z (%): 225 $[\text{SnCl}_3]^-$ (100).

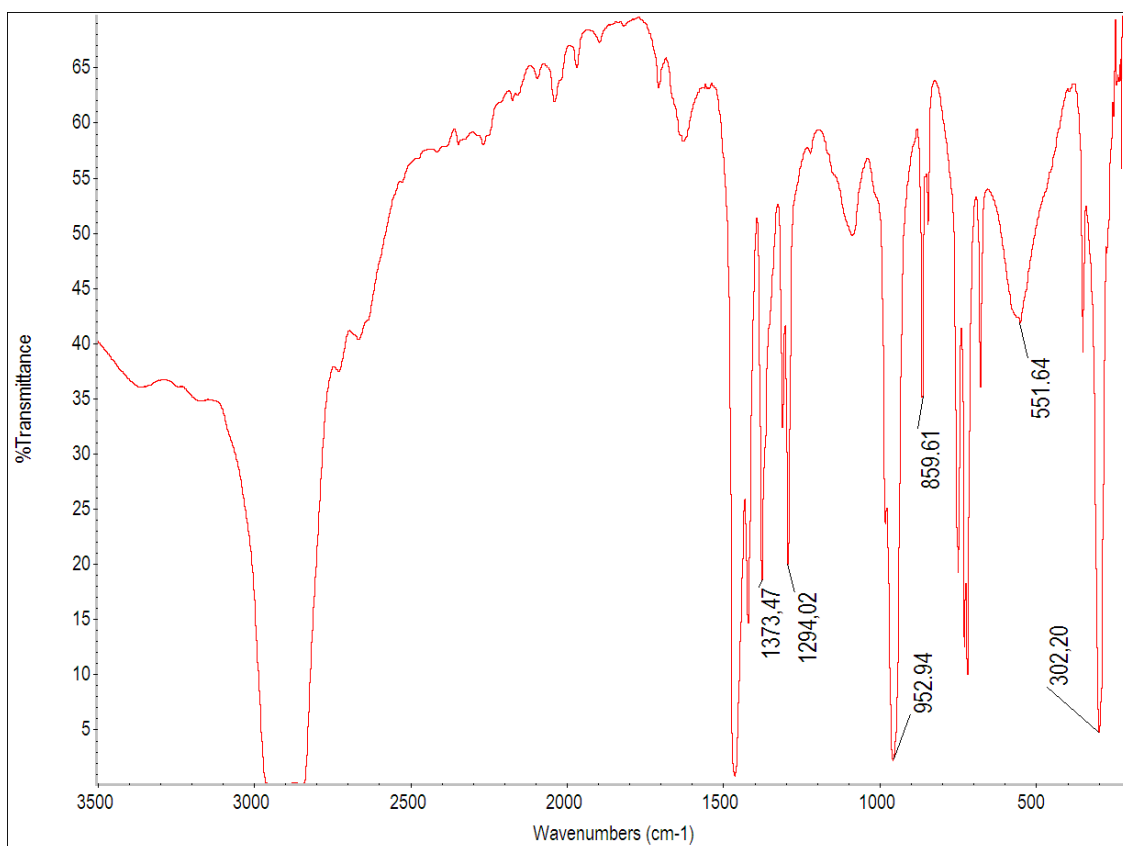
Λ_M (acetona): $31 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; Λ_M (acetonitrilo): $44 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14** en CDCl_3 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **14** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **14** en Nujol.

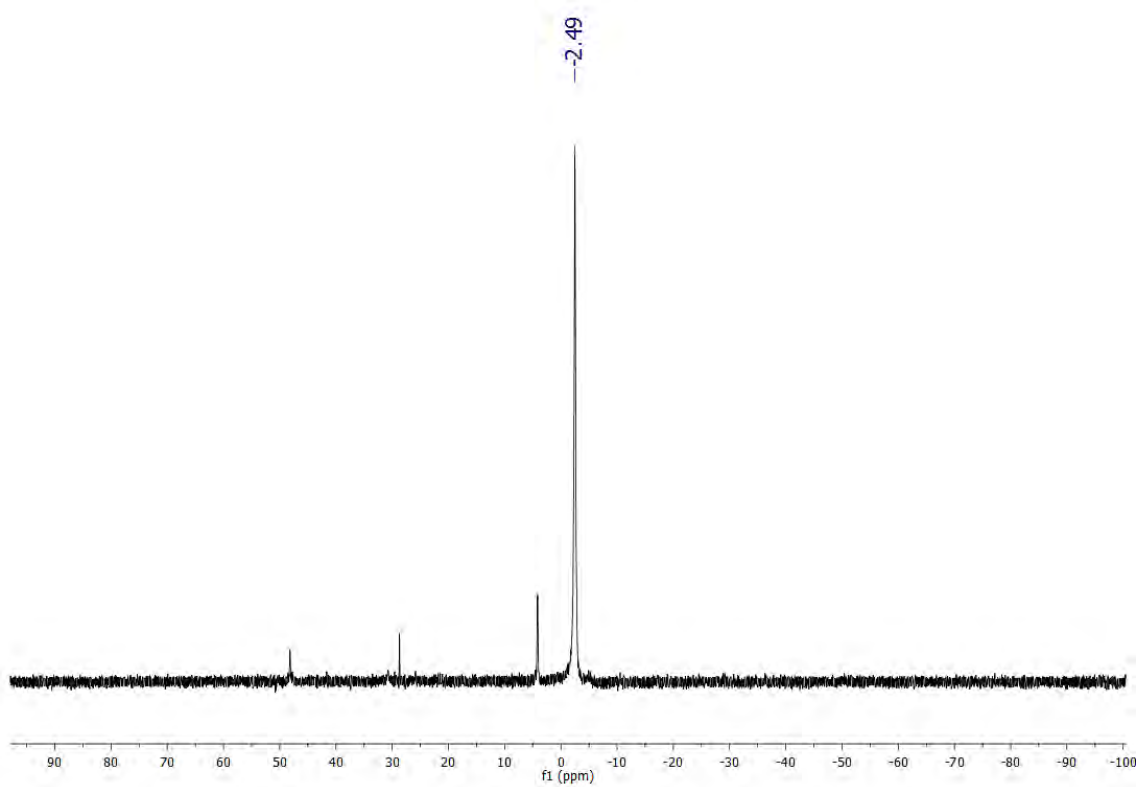
[Au(SnCl₃)(PMe₂Ph)₃] (**15**)

Rendimiento: 36%.

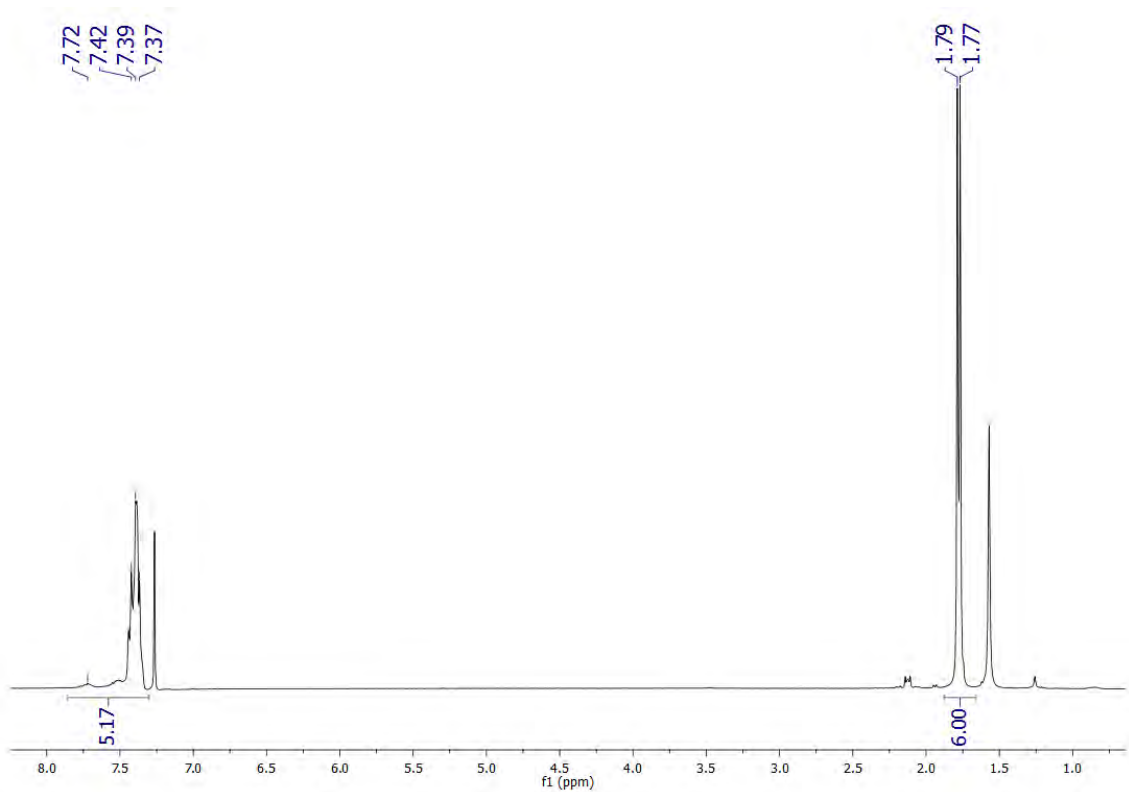
Análisis elemental: calculados para C₂₄H₃₃AuCl₃P₃Sn: C 34.45%, H 3.98%. Obtenidos: C 34.20%, H 3.84%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 473 [Au(Me₂PhP)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 225 [SnCl₃]⁻ (100).

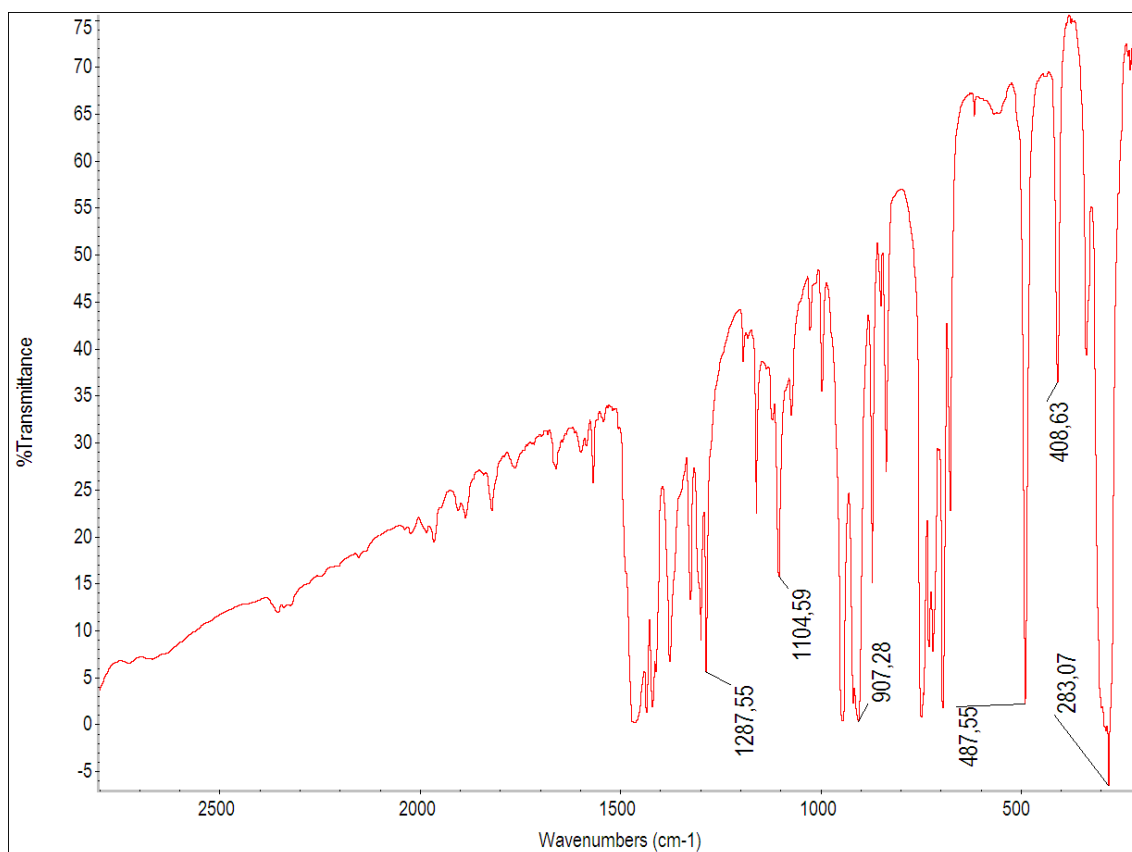
A_M (acetona): 38 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹; A_M (acetonitrilo): 38 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **15** en CDCl_3 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **15** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **15** en Nujol.

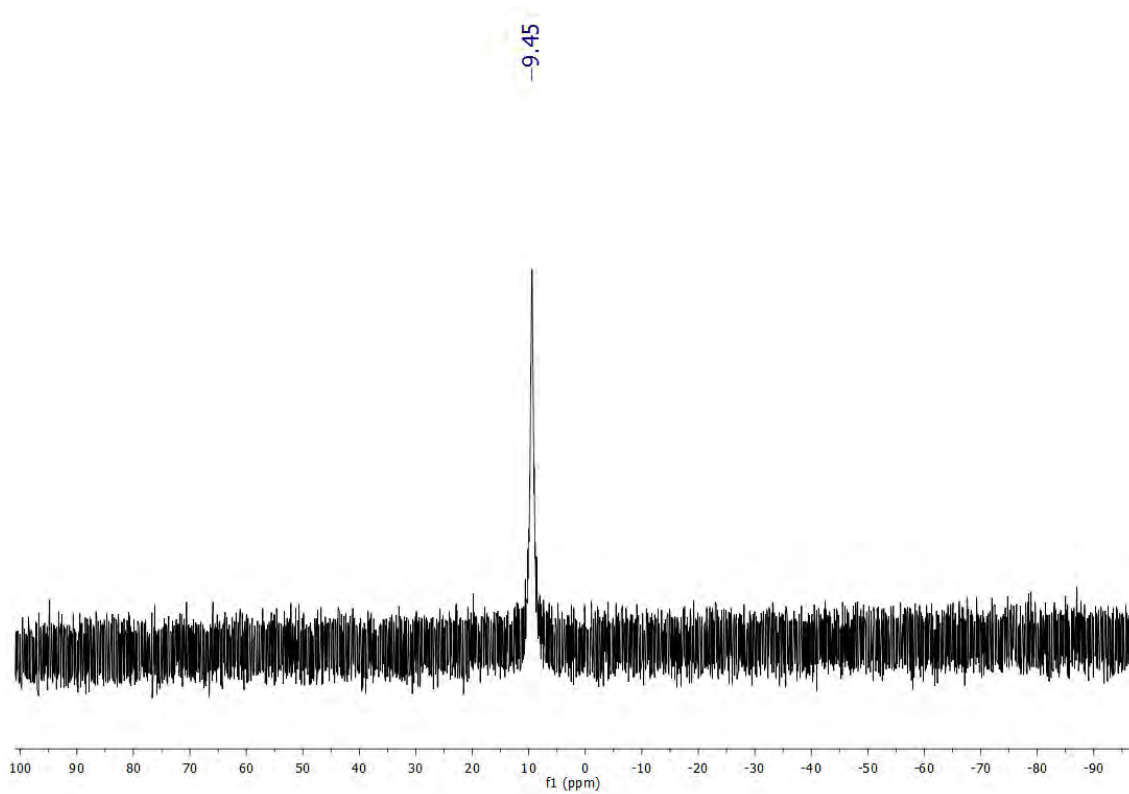
[Au(SnCl₃)(PMePh₂)₃] (**16**)

Rendimiento: 89%.

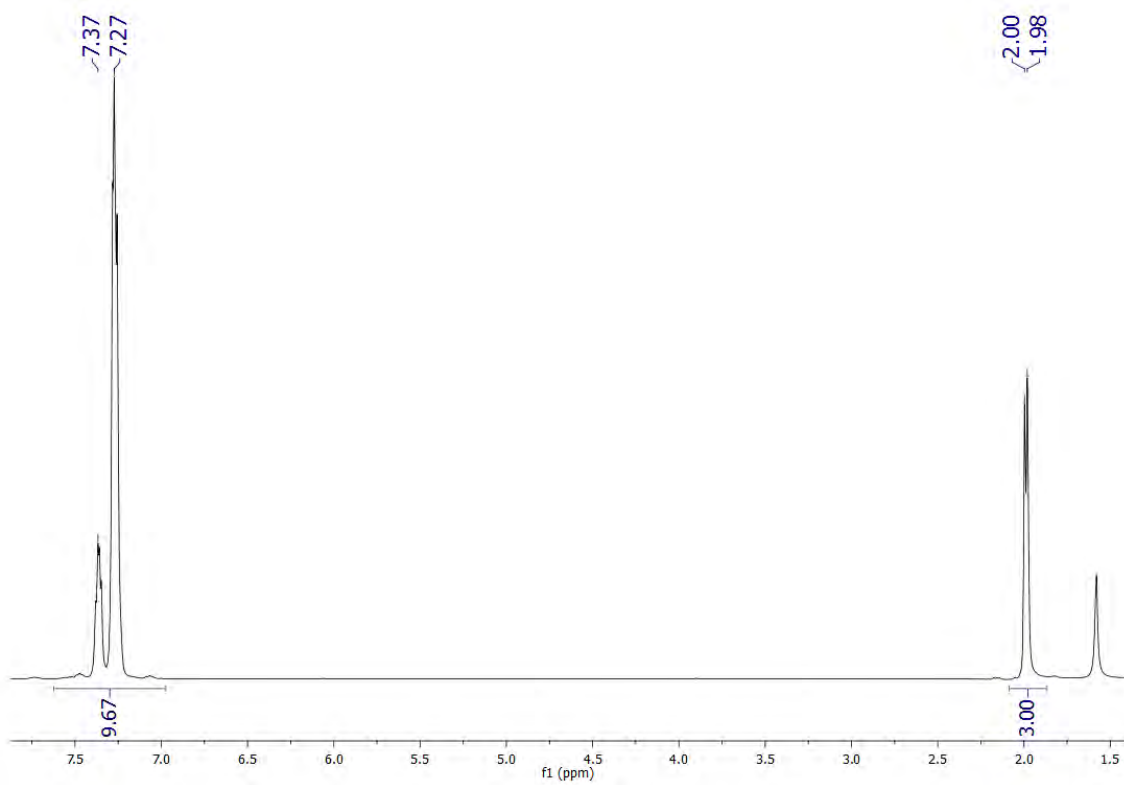
Análisis elemental: calculados para C₃₉H₃₉AuCl₃P₃Sn: C 45.79%, H 3.85%. Obtenidos: C 46.09%, H 3.77%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 597 [Au(MePh₂P)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 225 [SnCl₃]⁻ (100).

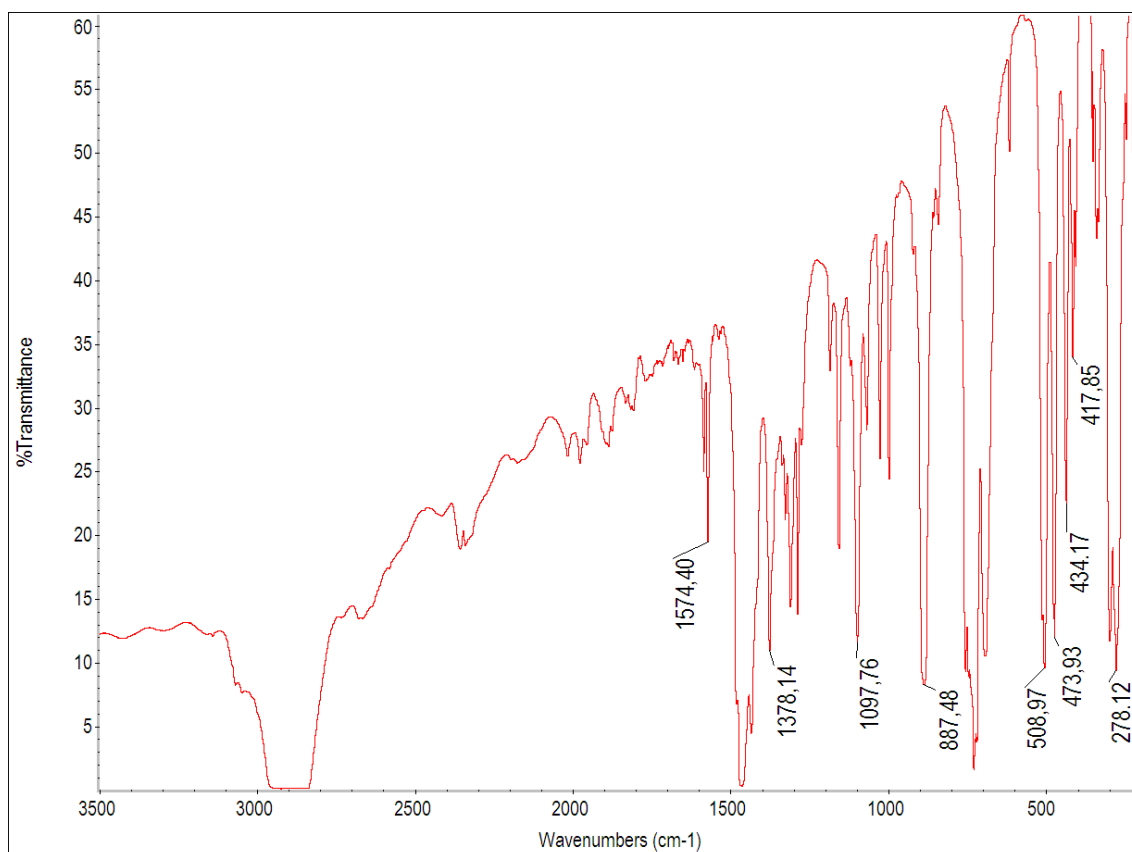
A_M (acetona): 32 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹; A_M (acetonitrilo): 28 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **16** en CDCl_3 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **16** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **16** en Nujol.

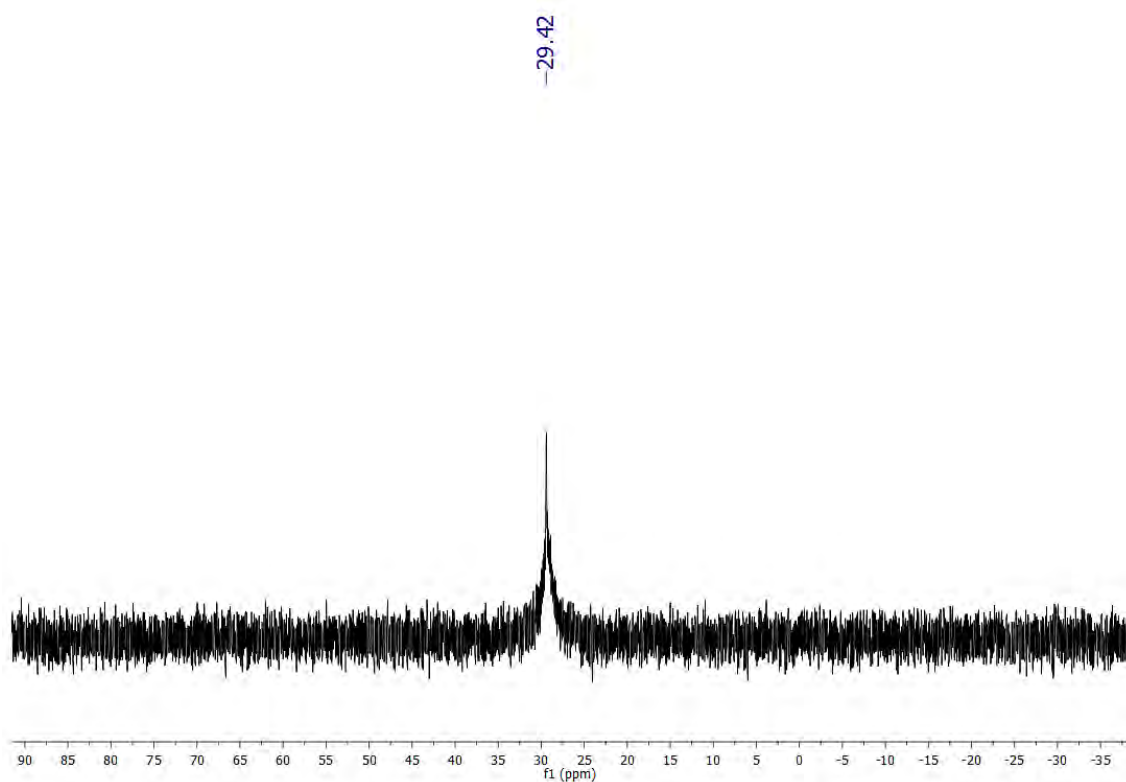
[Au(SnCl₃)(PPh₃)₃] (17)

Rendimiento: 90%.

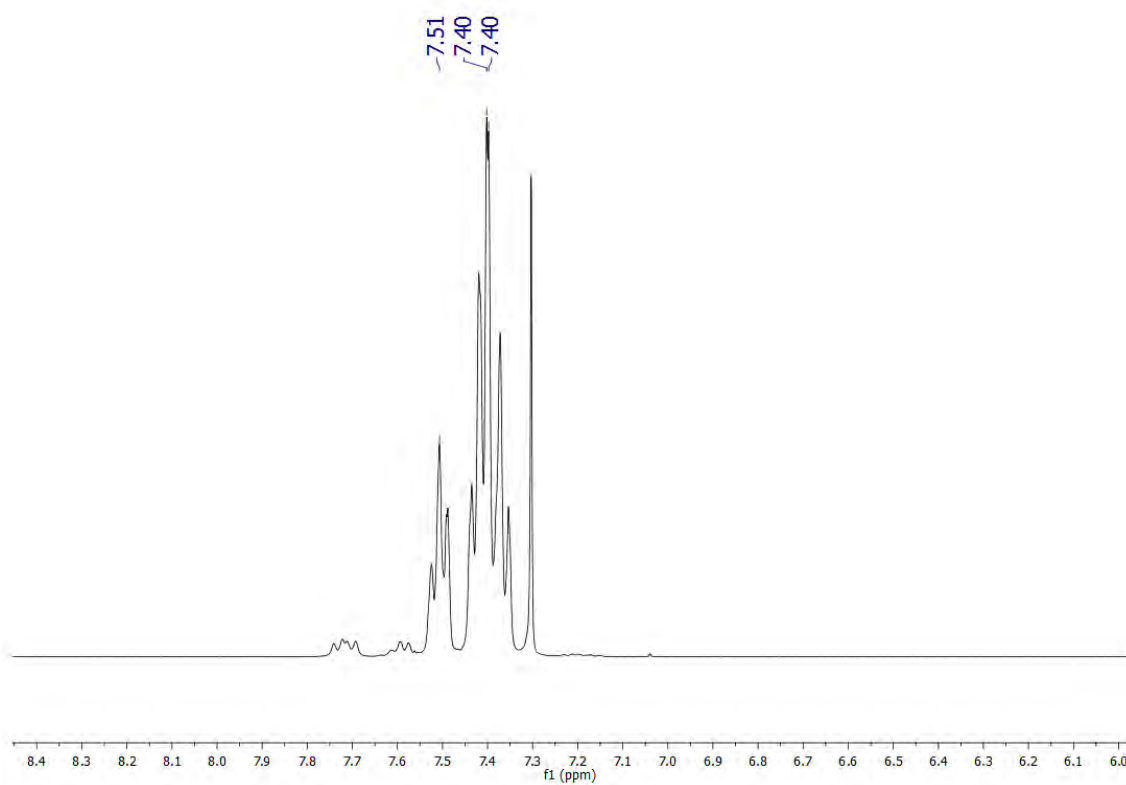
Análisis elemental: calculados para C₅₄H₄₅AuCl₃P₃Sn: C 53.65%, H 3.75%. Obtenidos: C 53.74%, H 3.77%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 721 [Au(Ph₃P)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 225 [SnCl₃]⁻ (100).

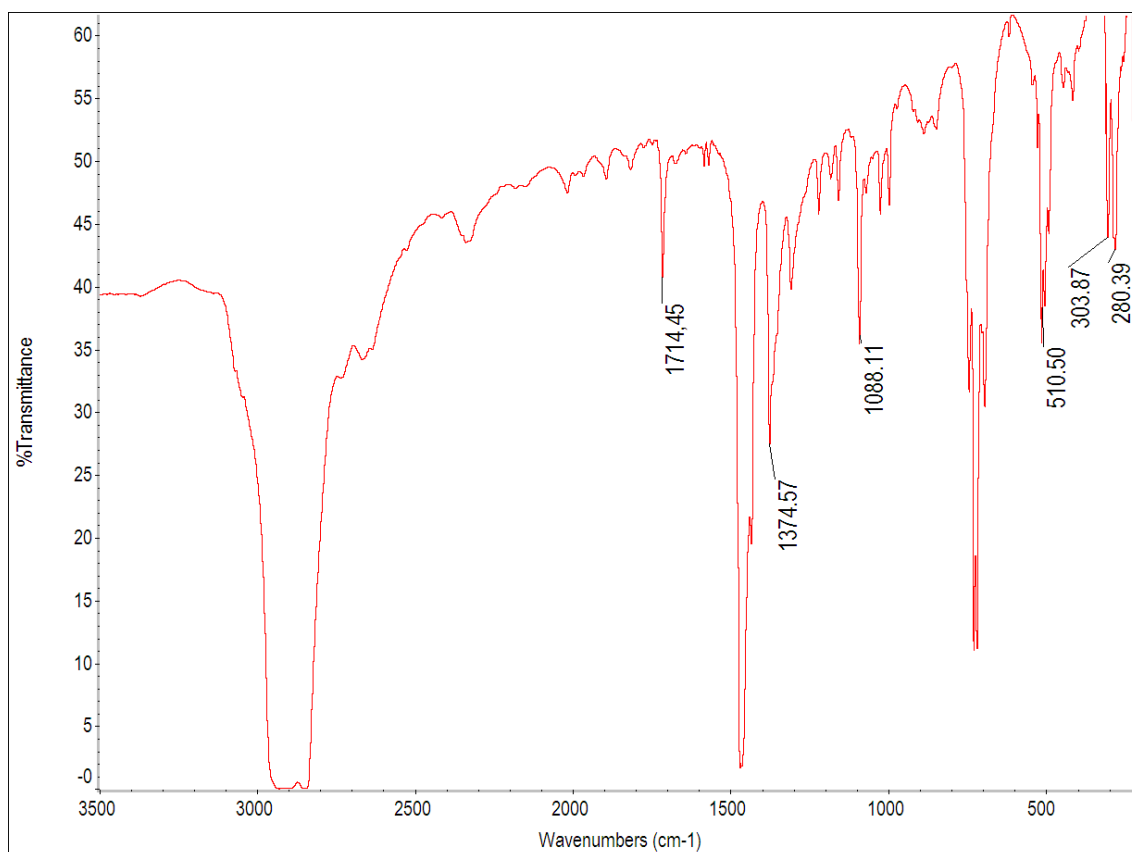
A_M (acetona): 36 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹; A_M (acetonitrilo): 28 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **17** en CDCl_3 .



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **17** en CDCl_3 .



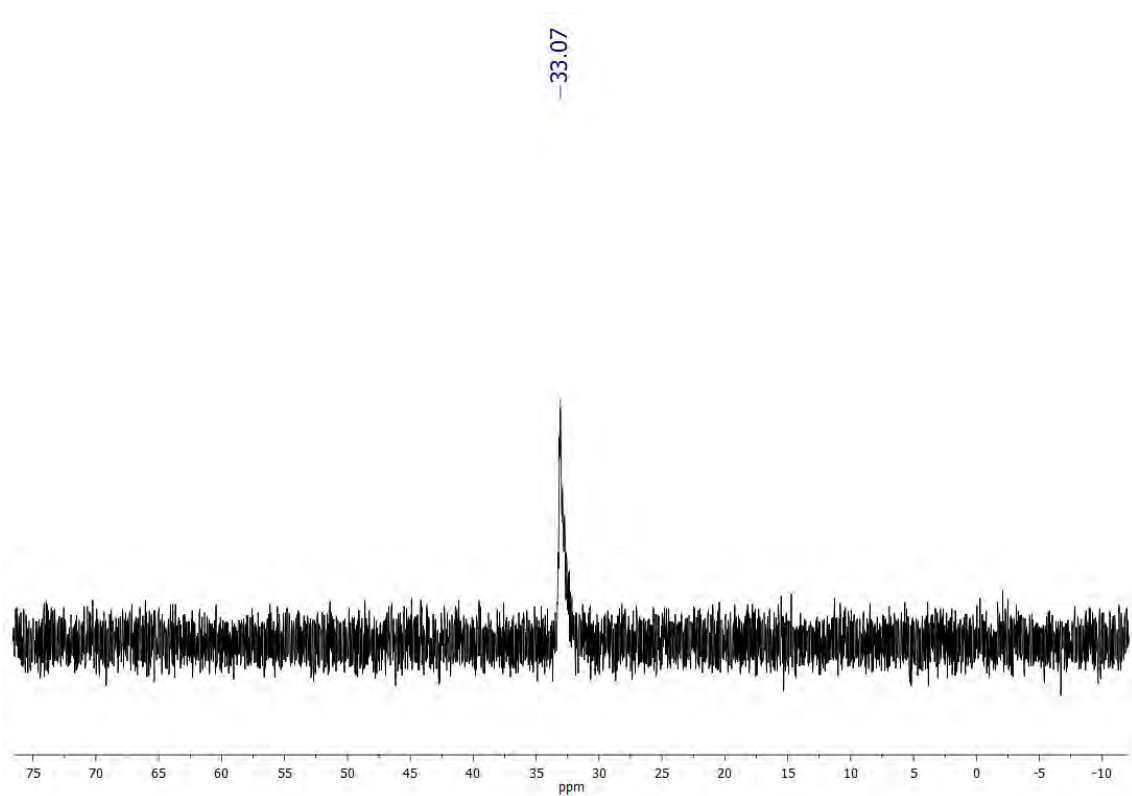
Espectro de IR del derivado **17** en Nujol.

[Au(SnCl₃)(P(*p*-tol)₃)₃] (18)

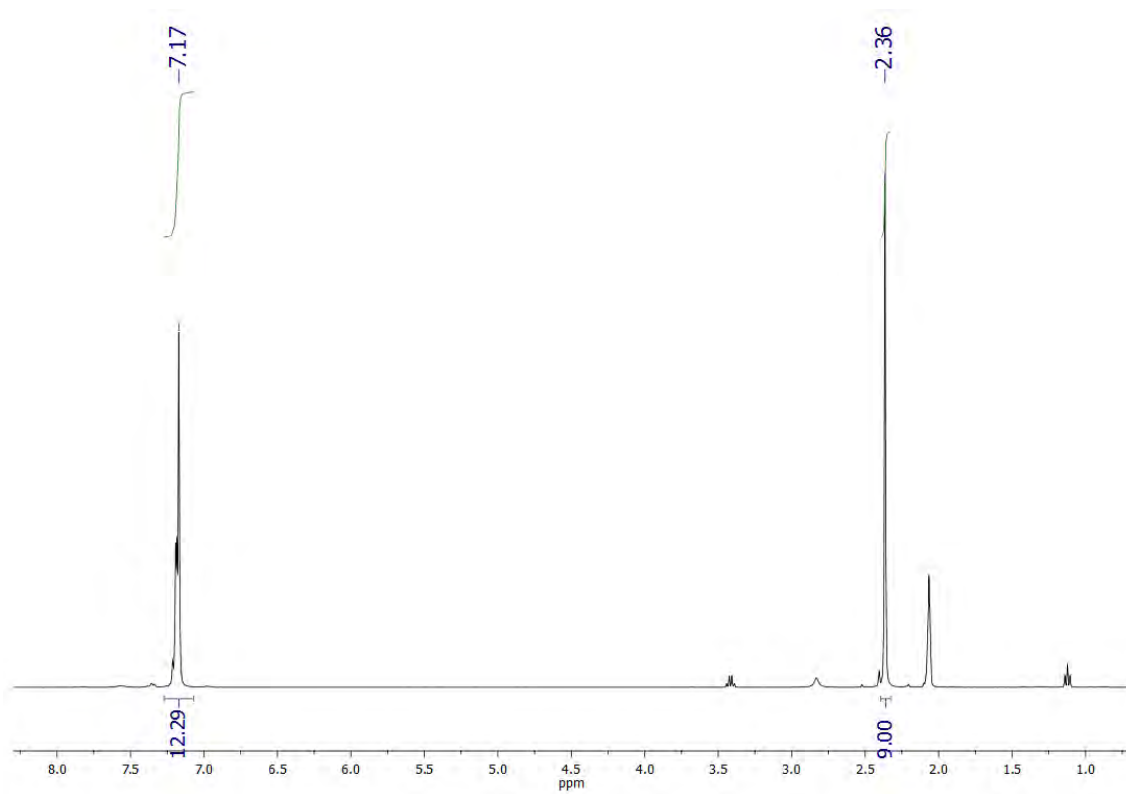
Rendimiento: 88%.

Análisis elemental: calculados para C₅₄H₄₅AuCl₃P₃Sn: C 56.67%, H 4.76%. Obtenidos: C 56.05%, H 4.60%.

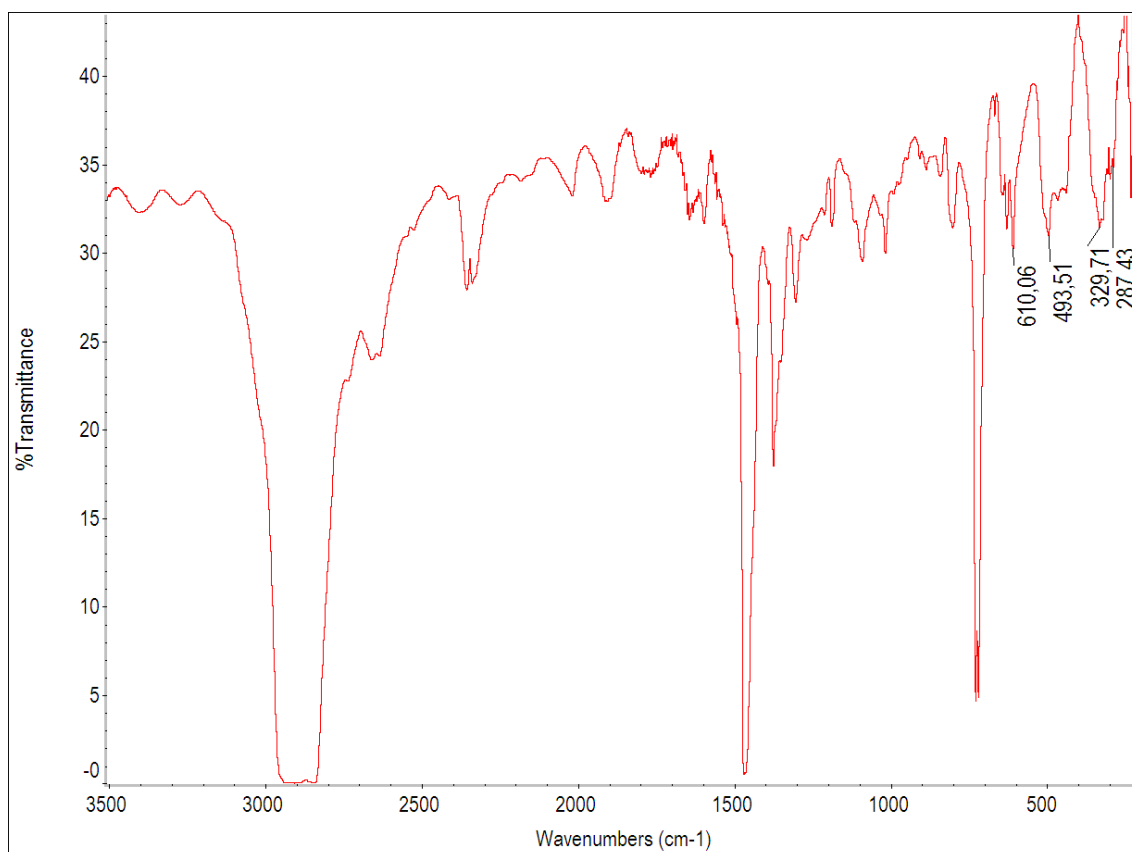
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 806 [Au(P(*p*-tol)₃)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 225 [SnCl₃]⁻ (100).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **18** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **18** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



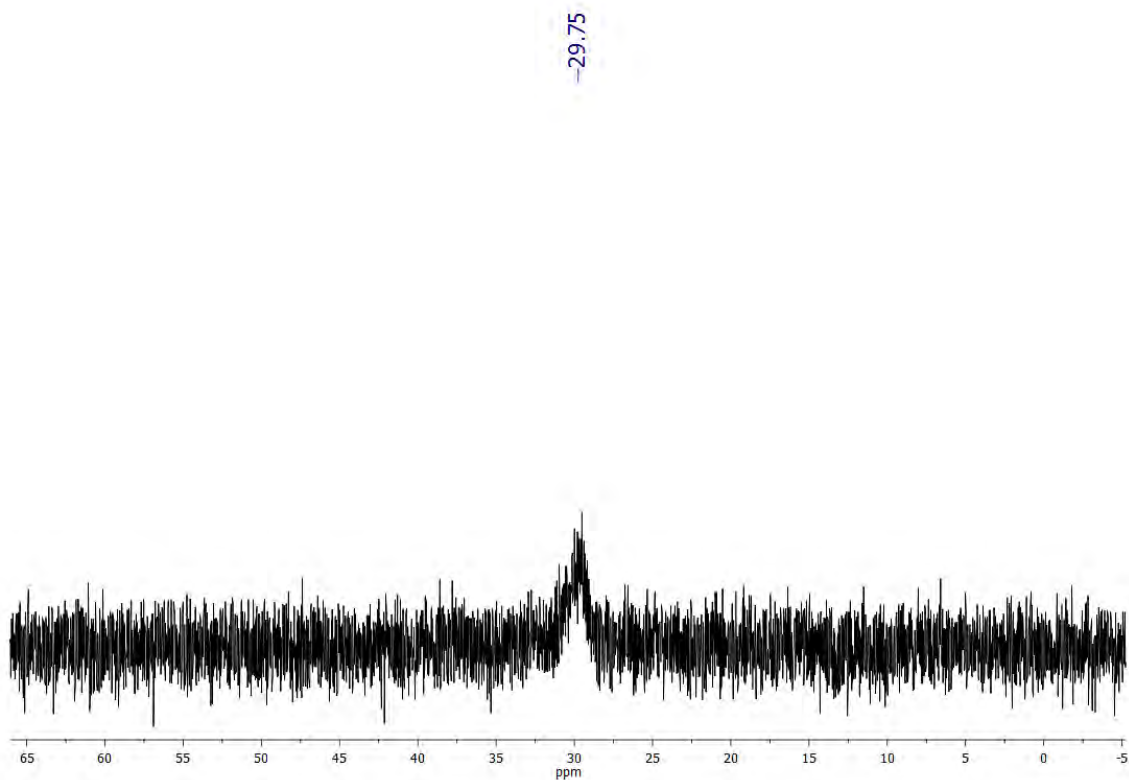
Espectro de IR del derivado **18** en Nujol.

[Au(SnCl₃)(P(*m*-tol)₃)₃] (19)

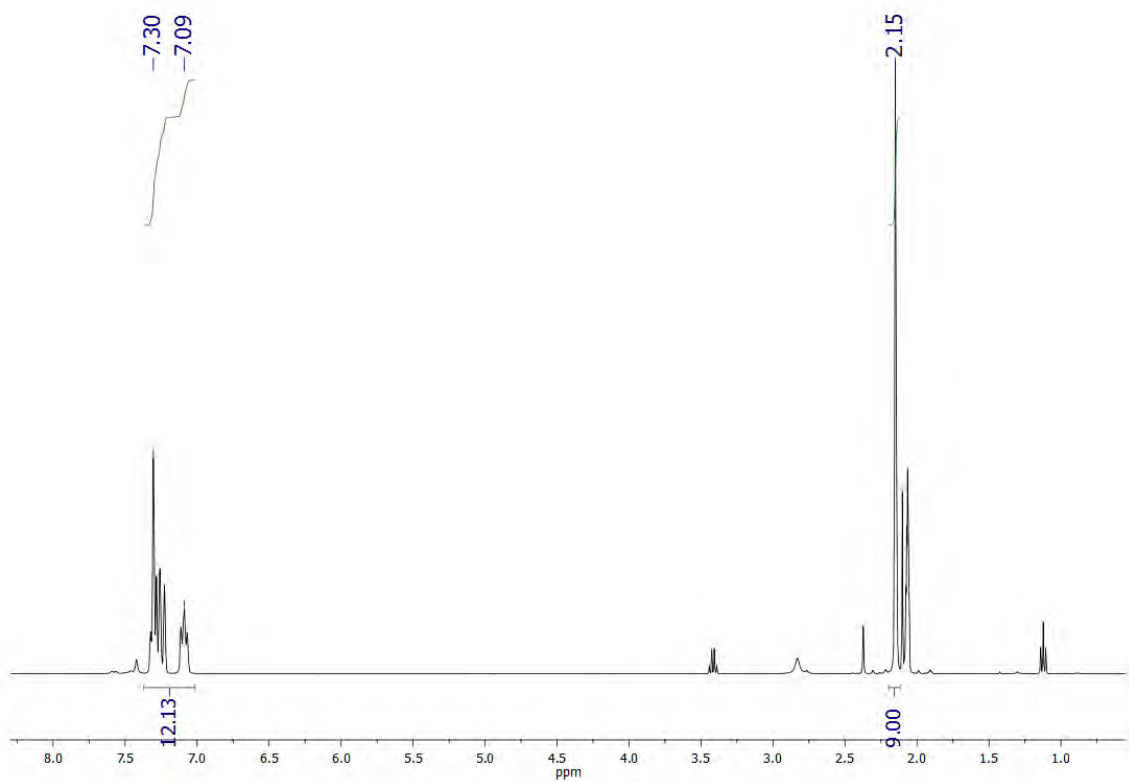
Rendimiento: 84%.

Análisis elemental: calculados para C₅₄H₄₅AuCl₃P₃Sn: C 56.67%, H 4.76%. Obtenidos: C 55.06%, H 4.76%.

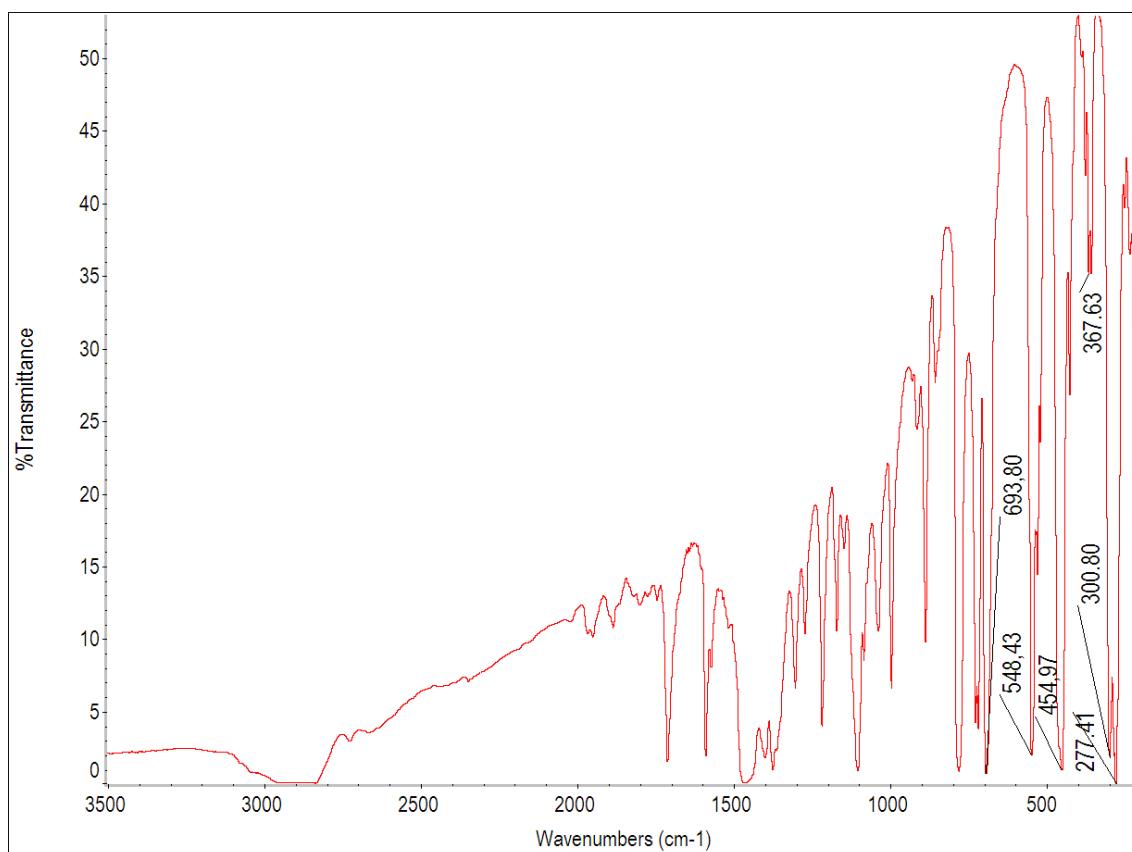
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 806 [Au(P(*m*-tol)₃)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 225 [SnCl₃]⁻ (100).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **19** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **19** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



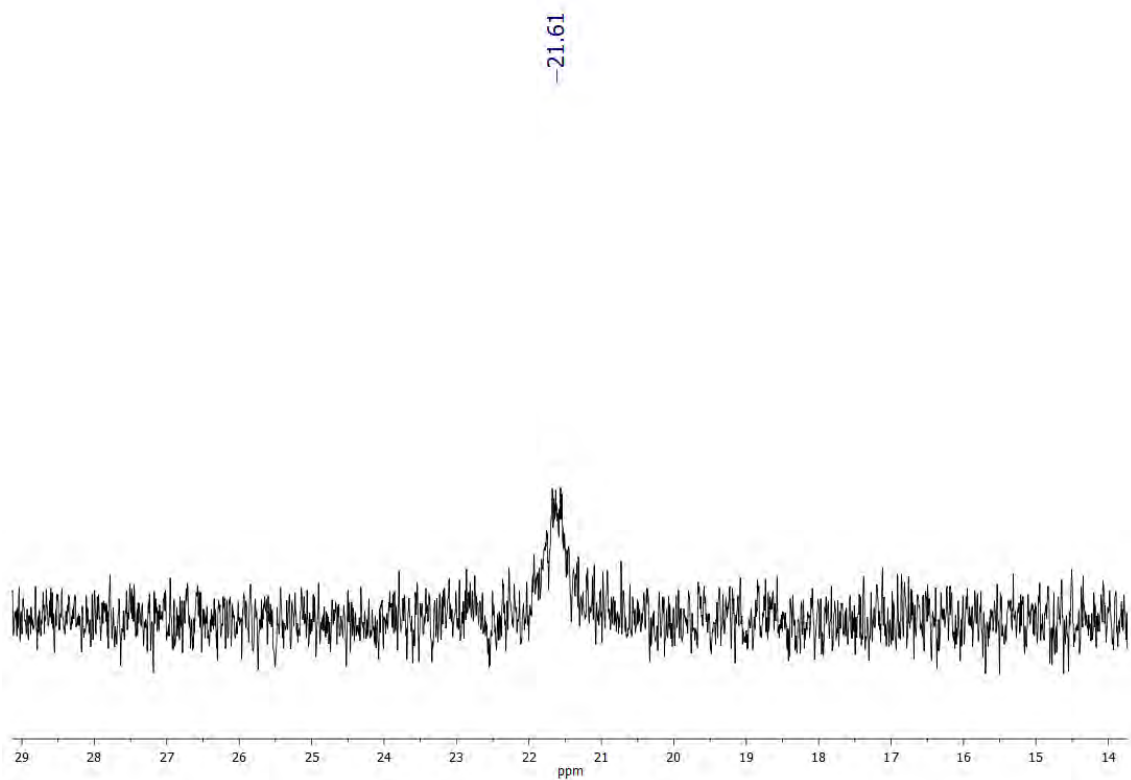
Espectro de IR del derivado **19** en Nujol.

[Au(SnCl₃)(P(*o*-tol)₃)₂] (20)

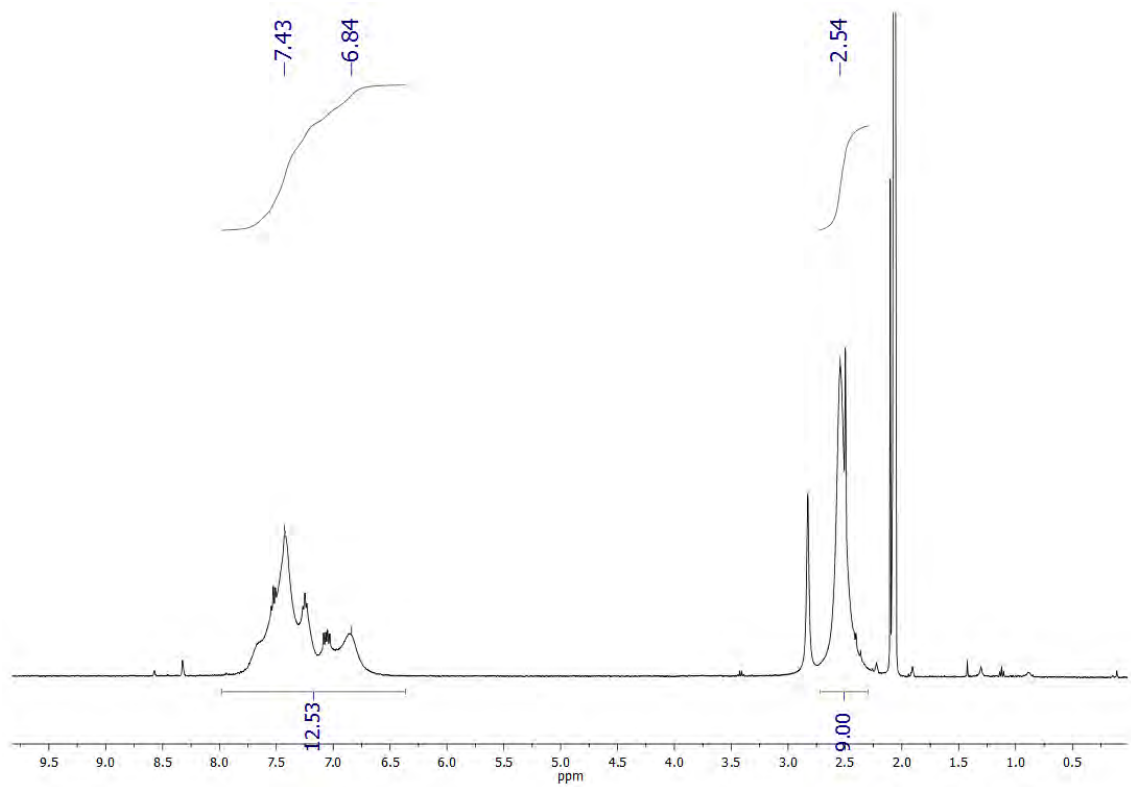
Rendimiento: 81%.

Análisis elemental: calculados para C₅₄H₄₅AuCl₃P₃Sn: C 48.94%, H 4.11%. Obtenidos: C 49.50%, H 4.28%.

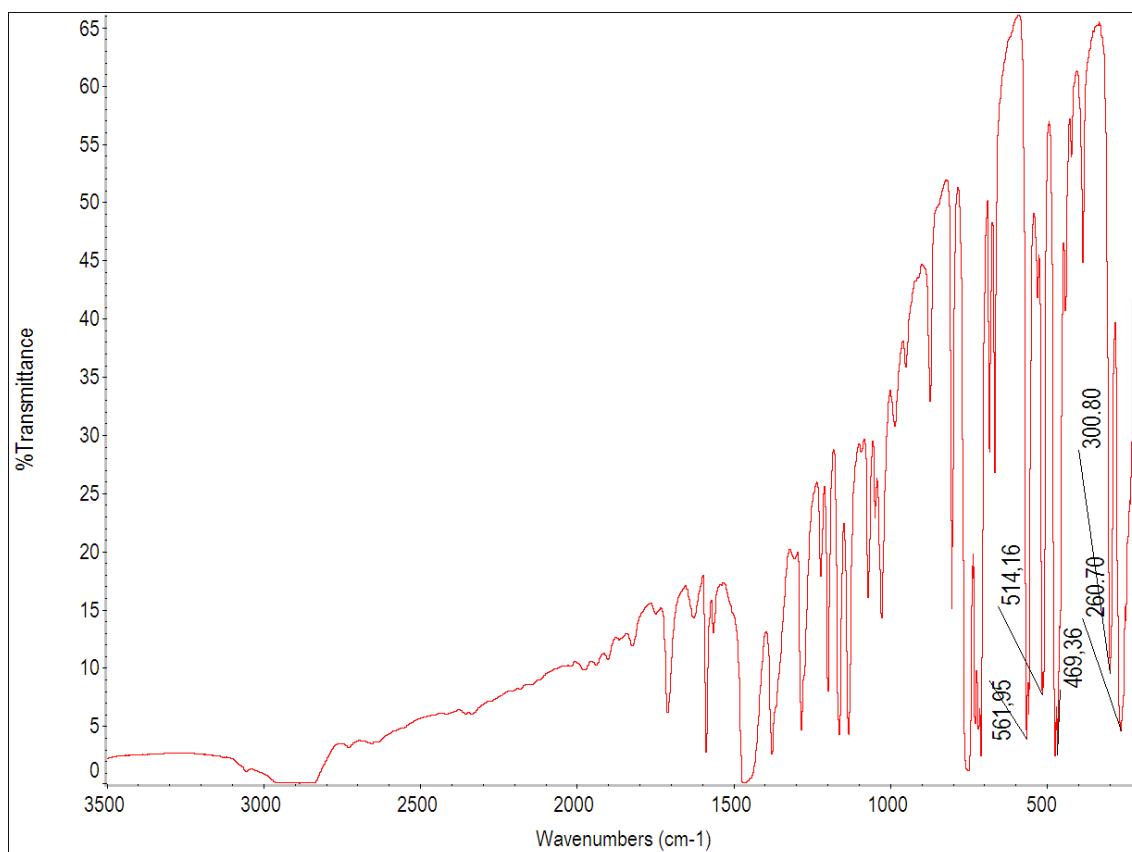
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 806 [Au(P(*o*-tol)₃)₂]⁺ (100); (-) m/z (%): 225 [SnCl₃]⁻ (100).



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **20** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **20** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **20** en Nujol.

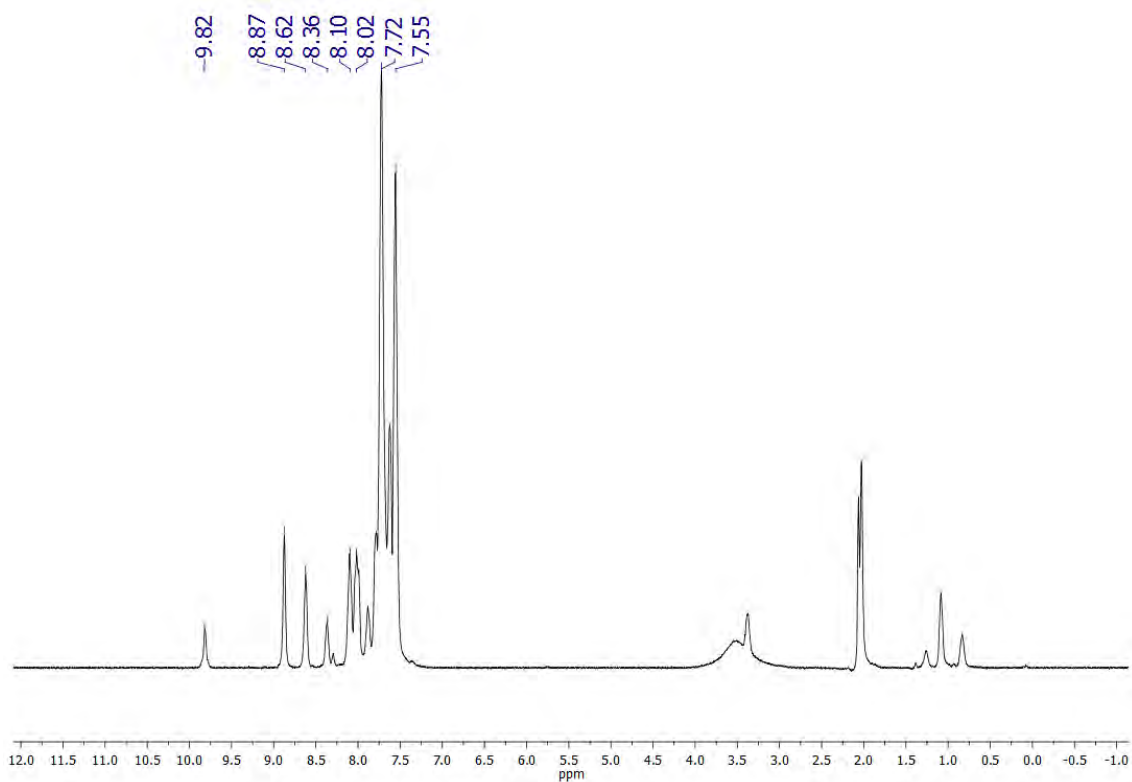
3.8. Síntesis de $[\text{Au}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_2\text{pyH})(\text{PPh}_2\text{py})]$ (**21**).

Sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{py})_2]$ (0.05 g, 0.066 mmol) en acetona (30 mL) bajo atmosfera inerte, se añade HCl 0,56 M en dietileter (0.066 mmol, 118 μL) y se mantiene en agitación cinco minutos sin observarse ningún cambio en la disolución. A continuación, se adiciona $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0297 g, 0.132 mmol) e inmediatamente la disolución toma un color amarillo. Tras una hora y media con agitación constante, la disolución se evapora hasta un volumen mínimo y se añade dietil éter como precipitante obteniéndose nuestro compuesto como un sólido amarillo.

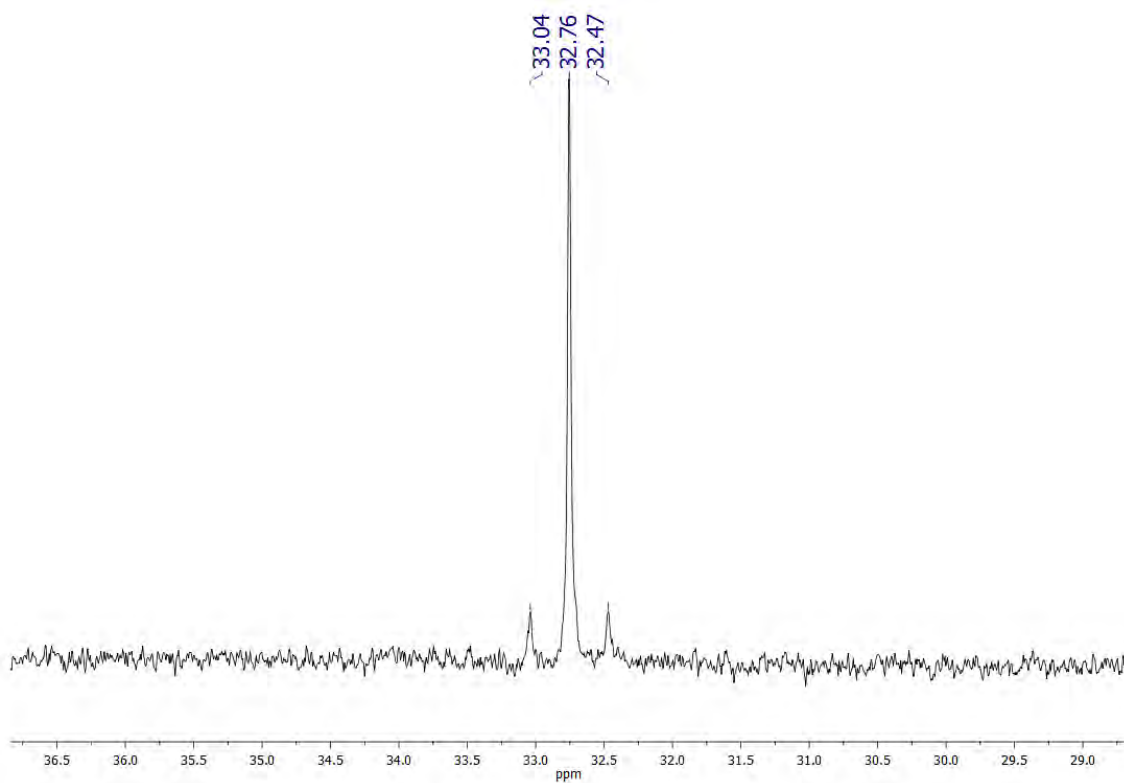
Rendimiento: 87%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{AuCl}_3\text{P}_3\text{Ge}$: C 33.40%, H 2.54%, N 2.43%.
Obtenidos: C 33.45%, H 2.78%, N 2.69%.

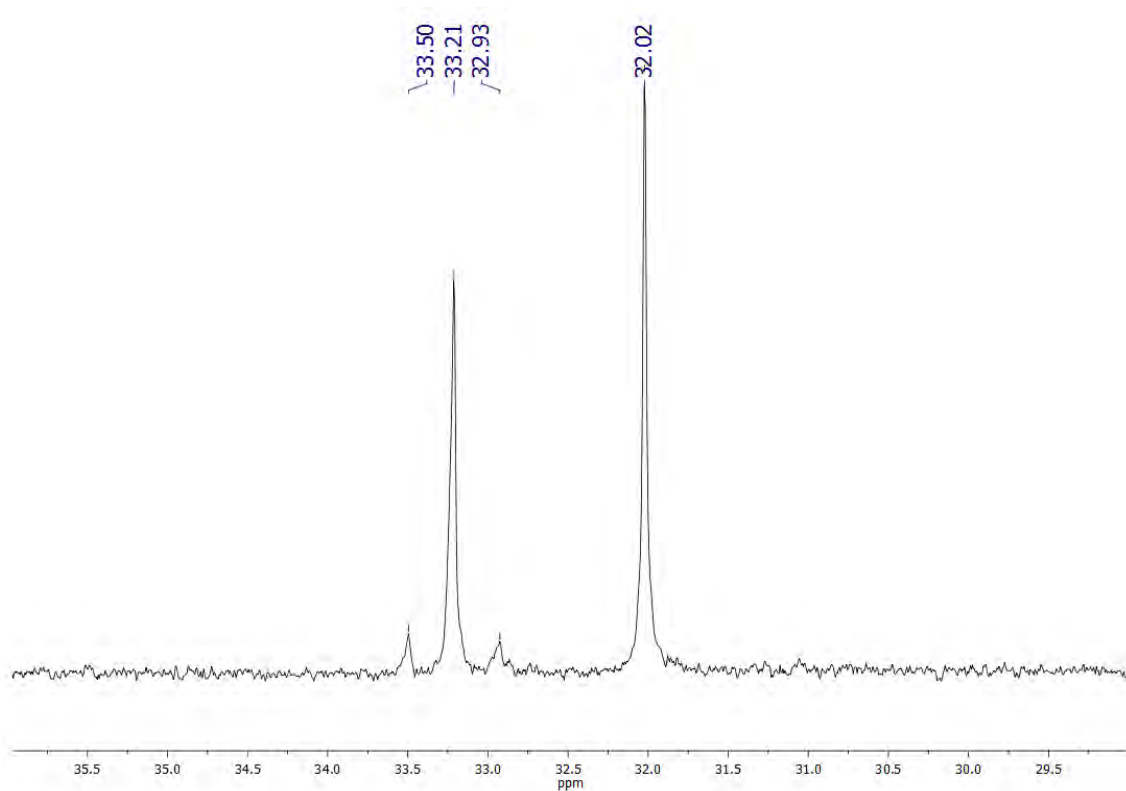
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 723.1 $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{py})_2]^+$ (100); (-) m/z (%): 224.7 $[\text{SnCl}_3]^-$ (100).



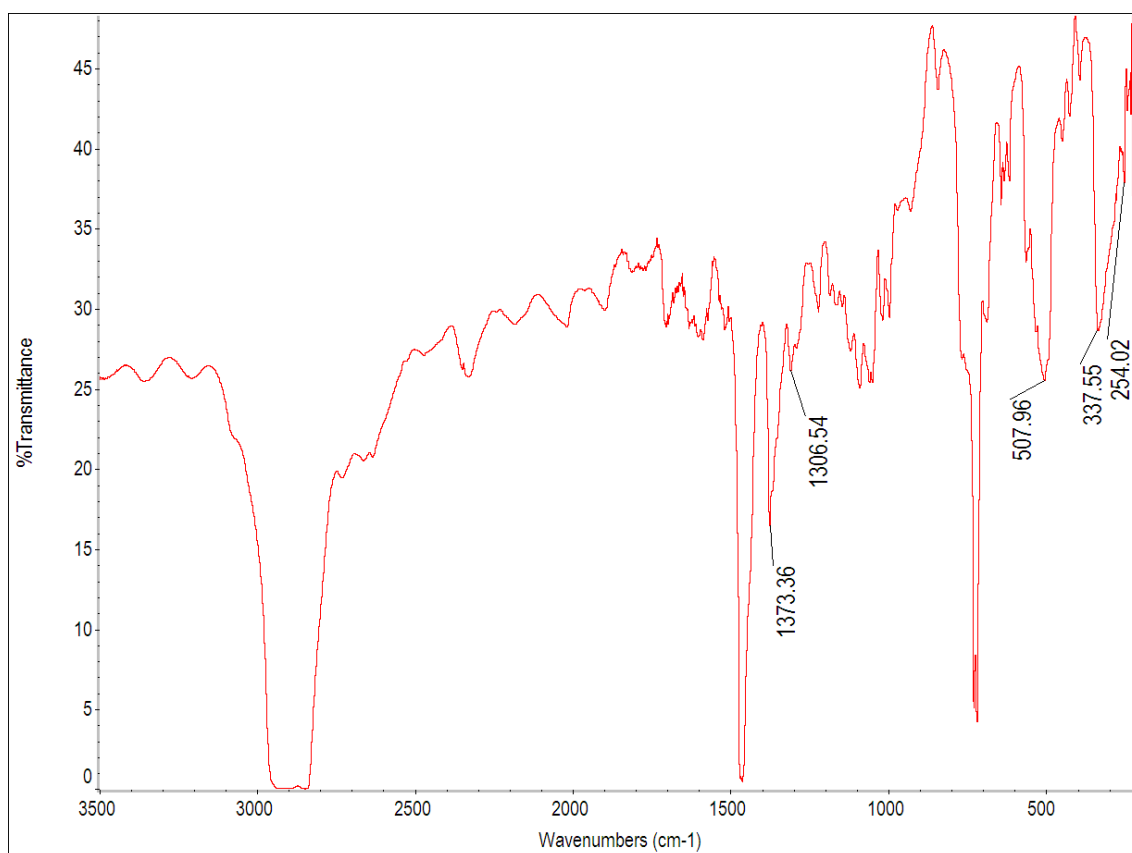
Espectro de RMN de ¹H del compuesto **21** en (CD₃)₂CO.



Espectro de RMN de ³¹P{¹H} del compuesto **21** en (CD₃)₂CO y a temperatura ambiente.



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **21** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ y a 210 K.



Espectro de IR del derivado **21** en Nujol.

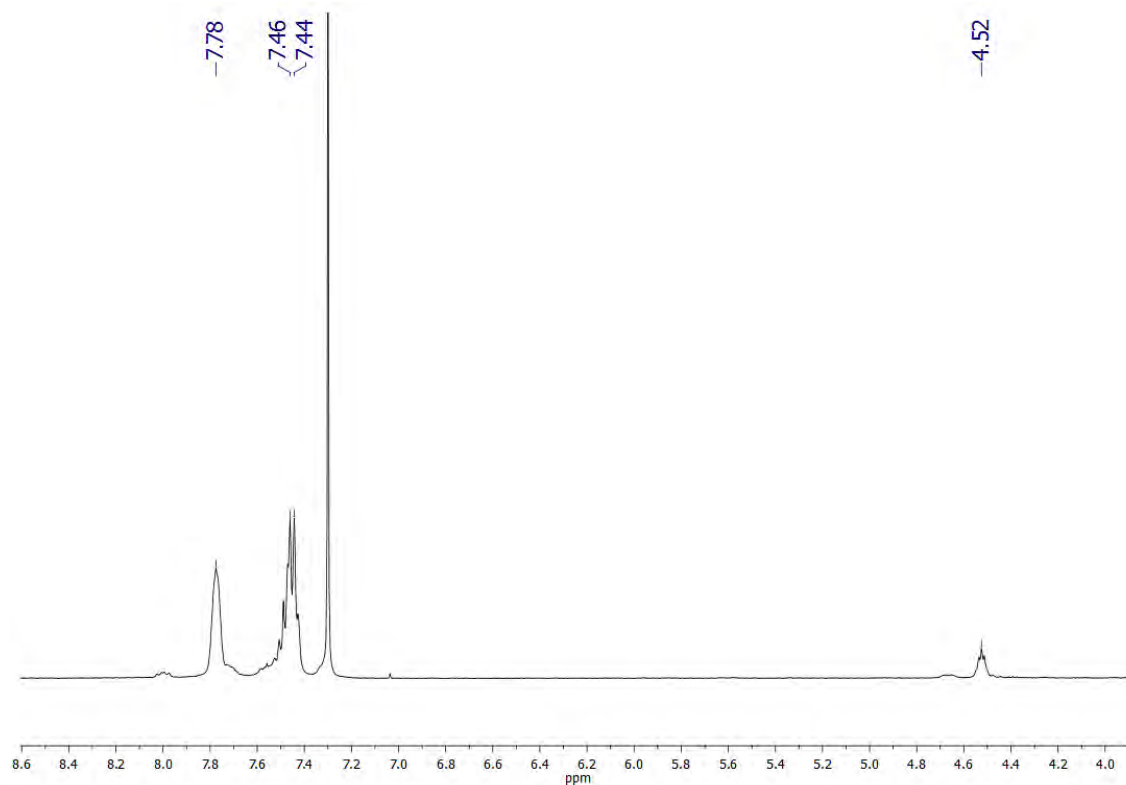
3.9. Síntesis de $[\text{Au}_2(\text{SnCl}_3)_2\{\mu\text{-1,2-CH}_2(\text{PPh}_2)_2\}]$ (**22**).

Sobre una disolución de $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})_2]$ (0.1 g, 0.081 mmol) en 30 mL de THF a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte, se añade el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0307 g, 0.162 mmol). La mezcla de reacción toma un color amarillo intenso que va atenuándose poco a poco. Después de 2 horas en agitación se evapora el disolvente hasta un volumen mínimo y se añade dietil eter que conduce a la precipitación del producto como un sólido blanco.

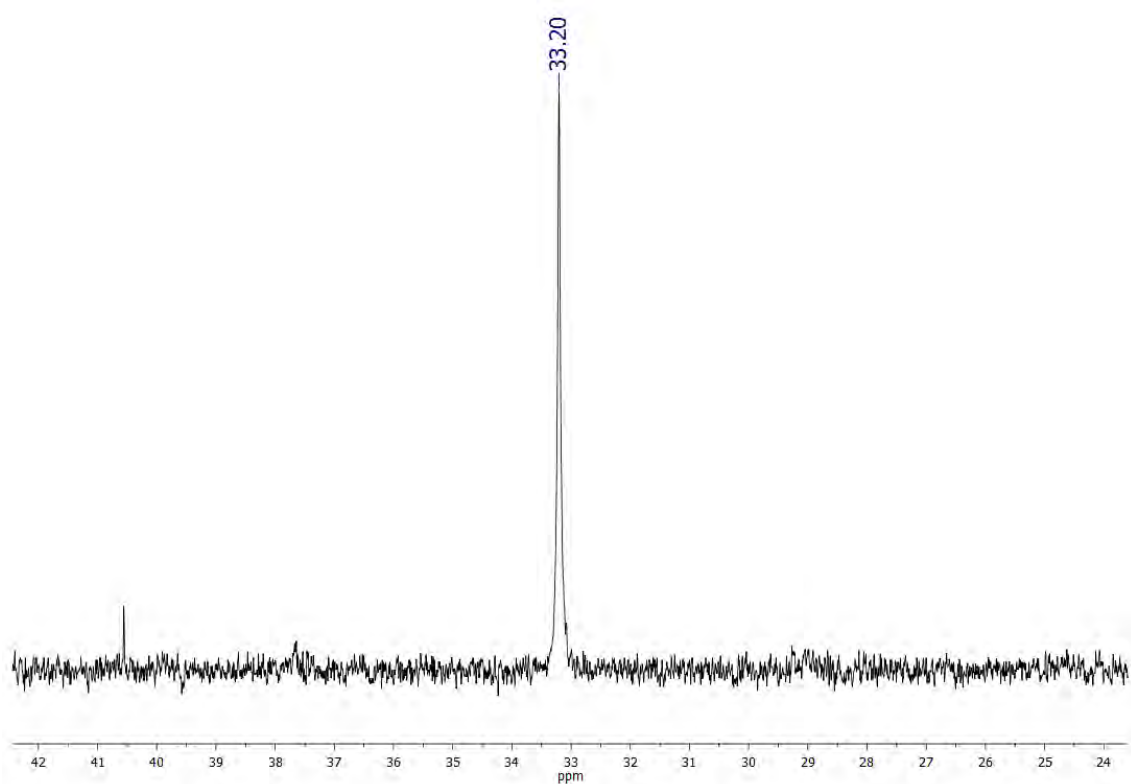
Rendimiento: 84%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{Ge}_2\text{P}_4$: C 37.23%, H 2.75%.
Obtenidos: C 37.65%, H 3.16%.

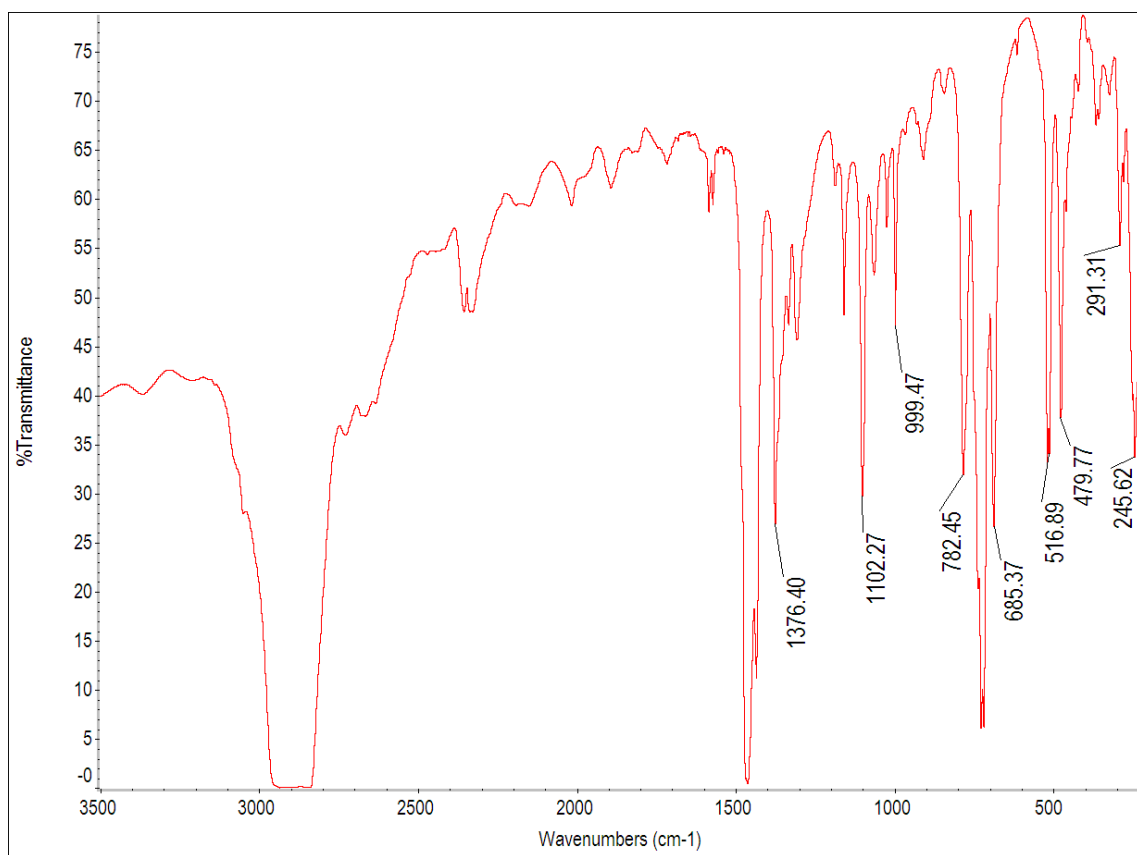
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 581 $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ (80);
1197 $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{dppm})_2]^+$ (100) (-) m/z (%): 224.7 $[\text{SnCl}_3]^-$ (100).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **22** en CDCl_3 .



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **22** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **22** en Nujol.

C. Compuestos heterometálicos de Au(I) y Pb(II).

3.10. Síntesis de $[\text{AuPbR}_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**23**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**24**), C_6Cl_5^- (**25**), $o\text{-C}_6\text{BrF}_4^-$ (**26**), $p\text{-C}_6\text{BrF}_4^-$ (**27**), $o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}^-$ (**28**), $p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}^-$ (**29**)).

Sobre una suspensión de 0.235 mmol de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ (0.15 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**23**); 0.16 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**24**); 0.19 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5^-$ (**25**); 0.18 g, $\text{R} = o\text{-C}_6\text{BrF}_4^-$ (**26**); 0.18 g, $\text{R} = p\text{-C}_6\text{BrF}_4^-$ (**27**); 0.20 g, $\text{R} = o\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}^-$ (**28**); 0.20 g, $\text{R} = p\text{-C}_6\text{F}_4\text{I}^-$ (**29**)) en 20 ml de CH_2Cl_2 se adiciona $[\text{PbCl}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (0.053 g, 0.1175 mmol) observándose la dilución de la suspensión y la aparición de un nuevo precipitado blanco (AgCl). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante seis horas, tras las cuales el cloruro de plata es eliminado mediante filtración. La disolución obtenida es evaporada a sequedad, y tras la adición de 20 ml de *n*-hexano, y posterior filtración, se obtienen los productos (**23-29**) como sólidos blancos.

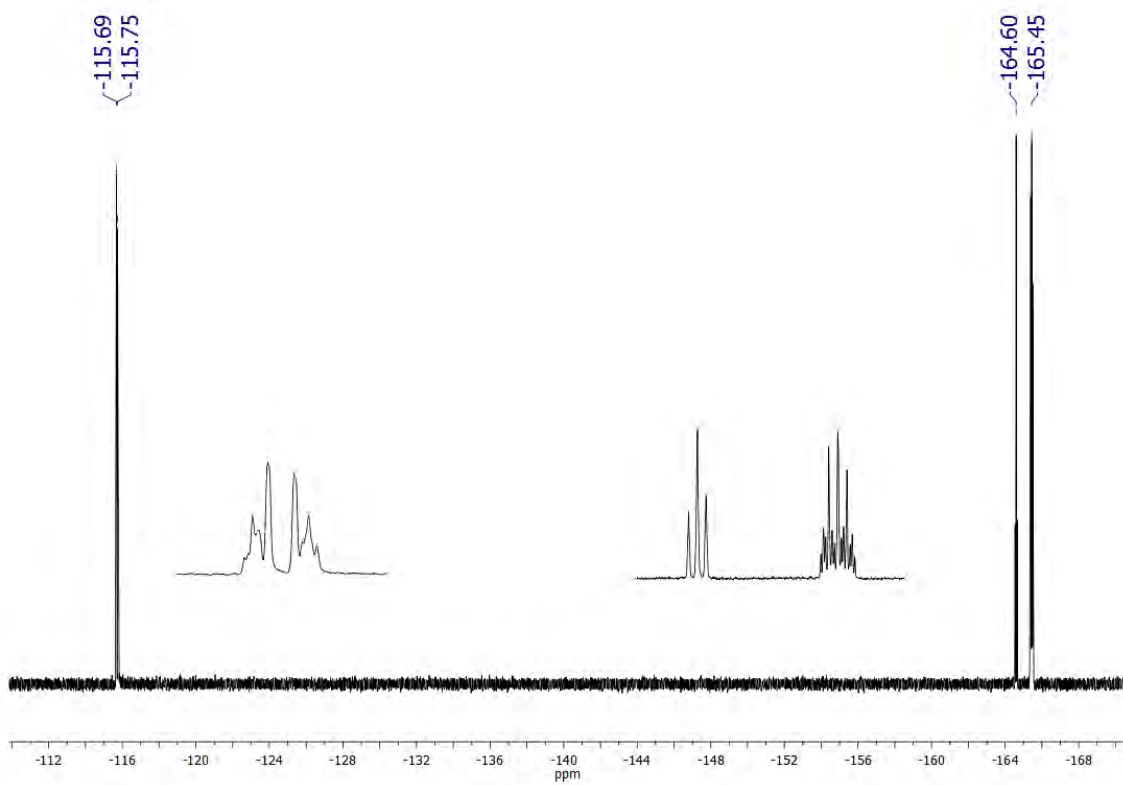
$[\text{AuPb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (**23**)

Rendimiento: 59%.

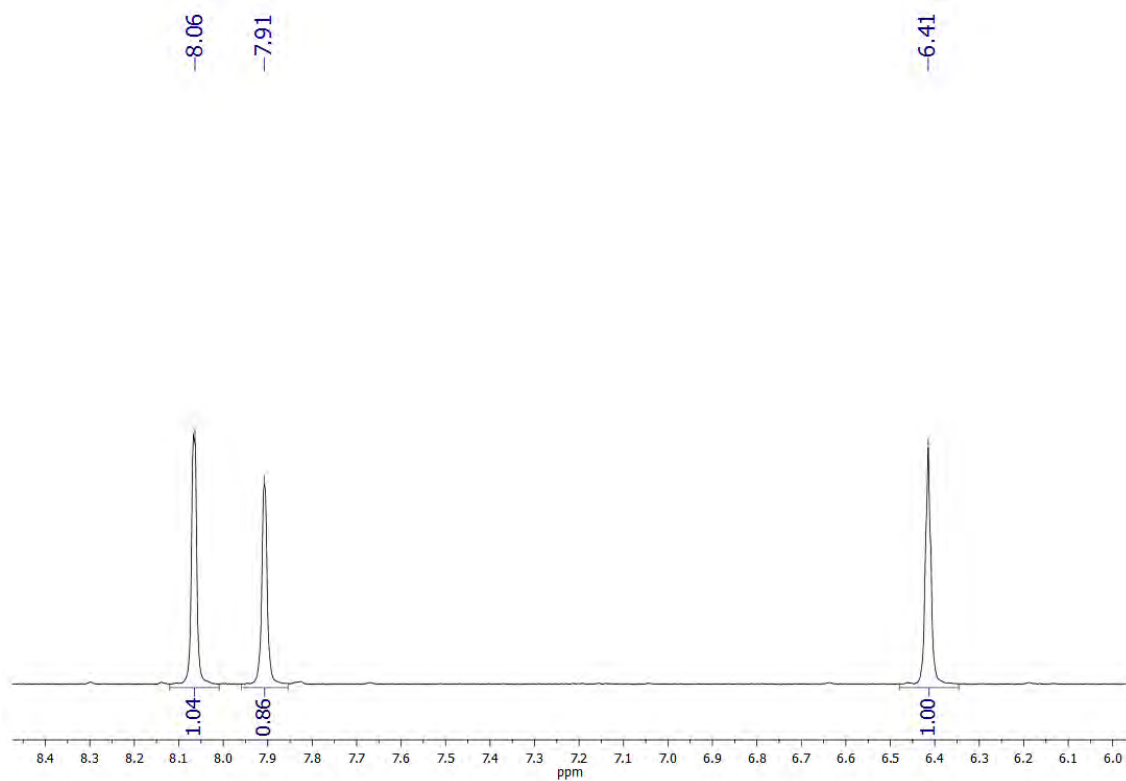
Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{AuBF}_{10}\text{N}_6\text{Pb}$: C 26.51%, H 1.06%, N 8.83%.
Obtenidos: C 26.14%, H 1.24%, N 8.93%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 421 $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]^+$ (100);
(-) m/z (%): 531 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (100).

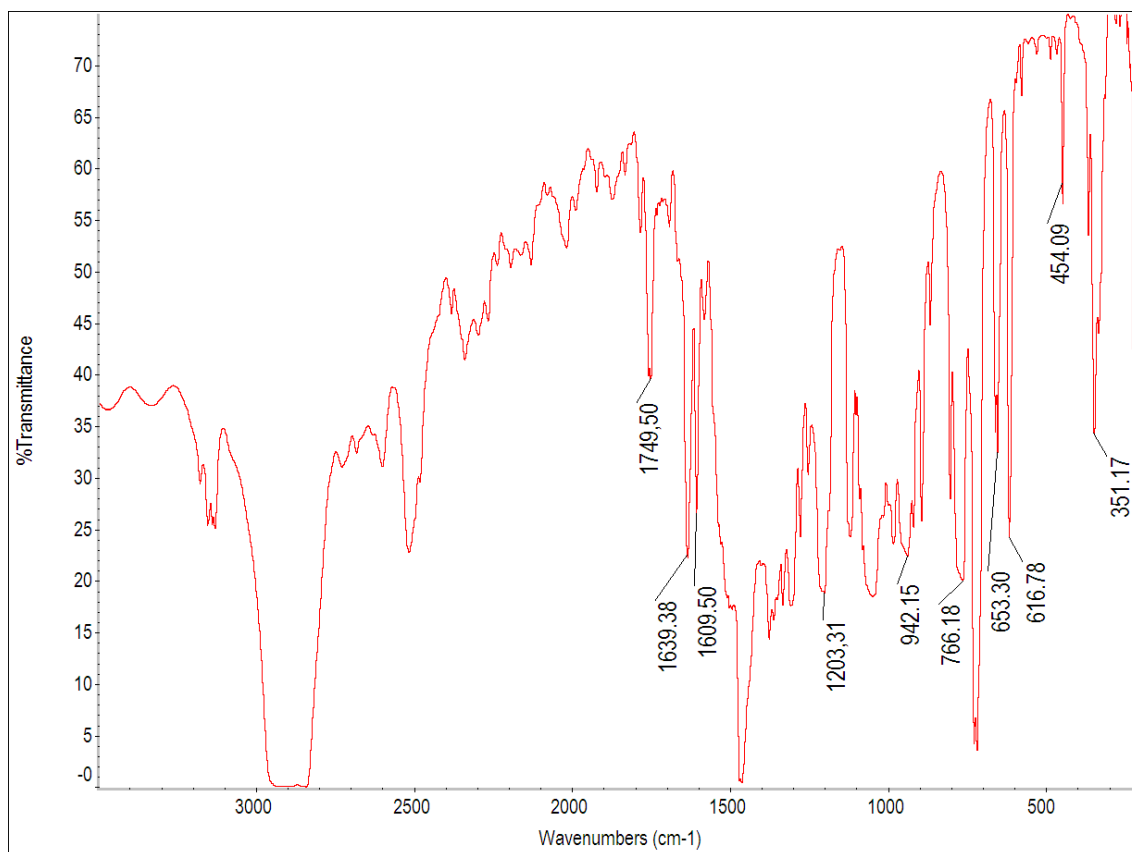
A_M (acetona): $120 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **23** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **23** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **23** en Nujol.

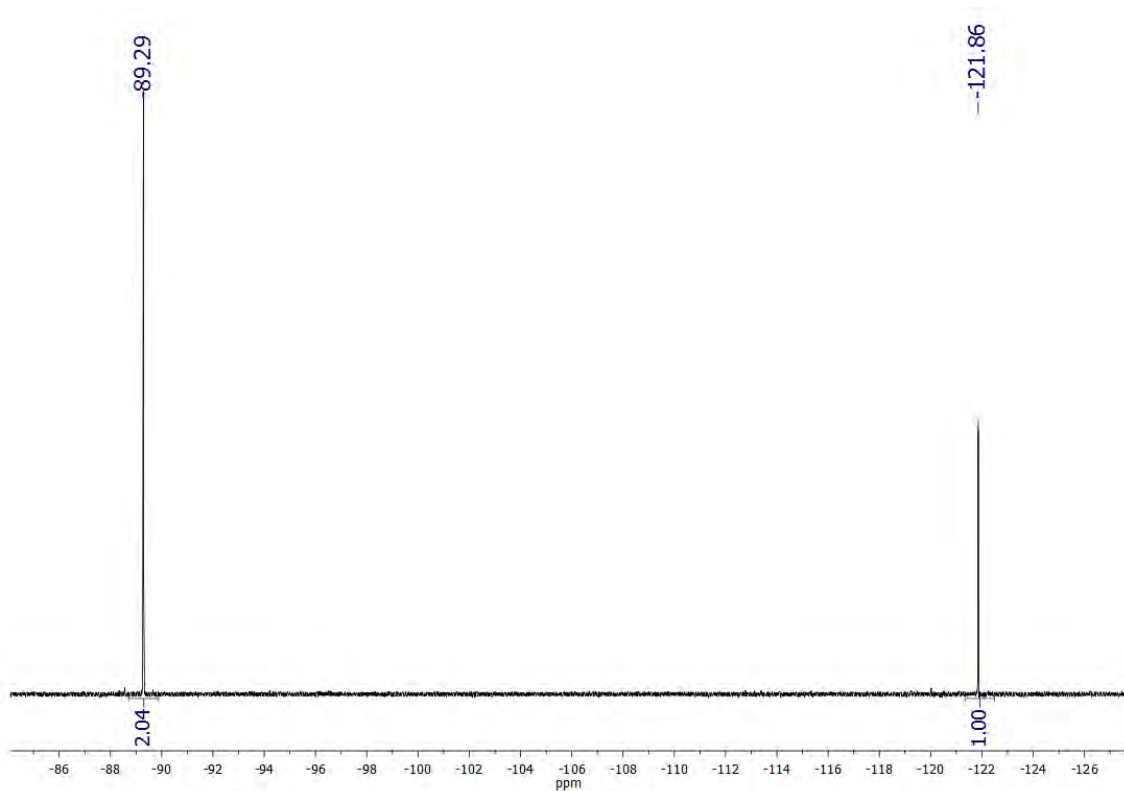
[AuPb(C₆Cl₂F₃)₂{HB(pz)₃}] (24)

Rendimiento: 63%.

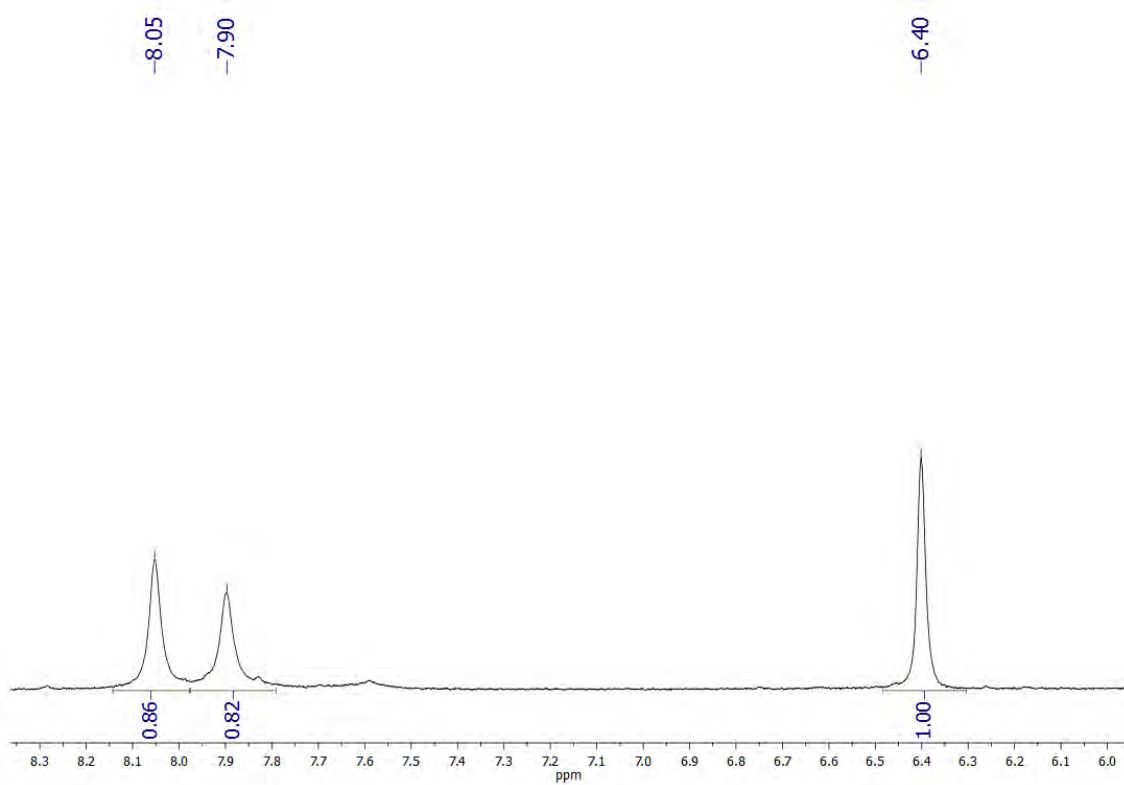
Análisis elemental: calculados para C₂₁H₁₀AuBCl₄F₆N₆Pb: C 24.80%, H 0.99%, N 8.26%. Obtenidos: C 26.84%, H 1.82%, N 8.99%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 421 [Pb{HB(pz)₃}]⁺ (100); (-) m/z (%): 597 [Au(C₆Cl₂F₃)₂]⁻ (100).

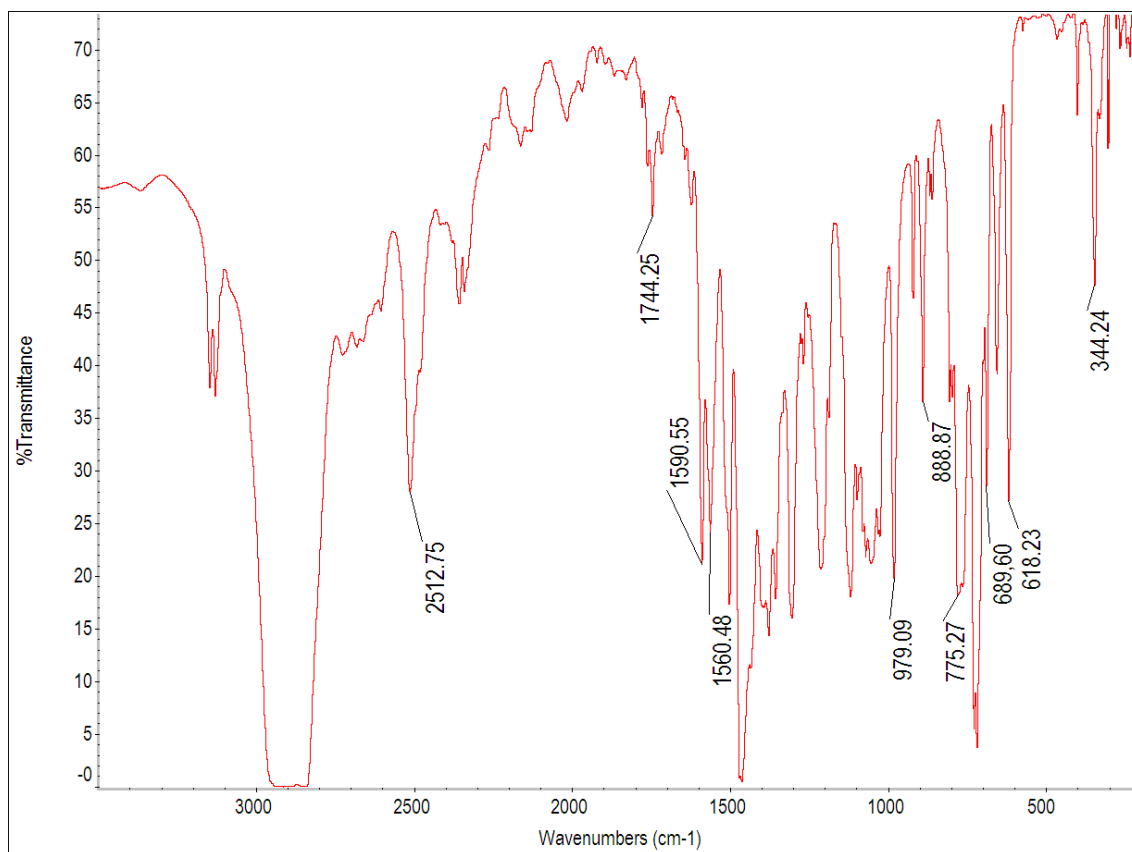
A_M (acetona): 131 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **24** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **24** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **24** en Nujol.

[AuPb(C₆Cl₅)₂{HB(pz)₃}] (25)

Rendimiento: 59%.

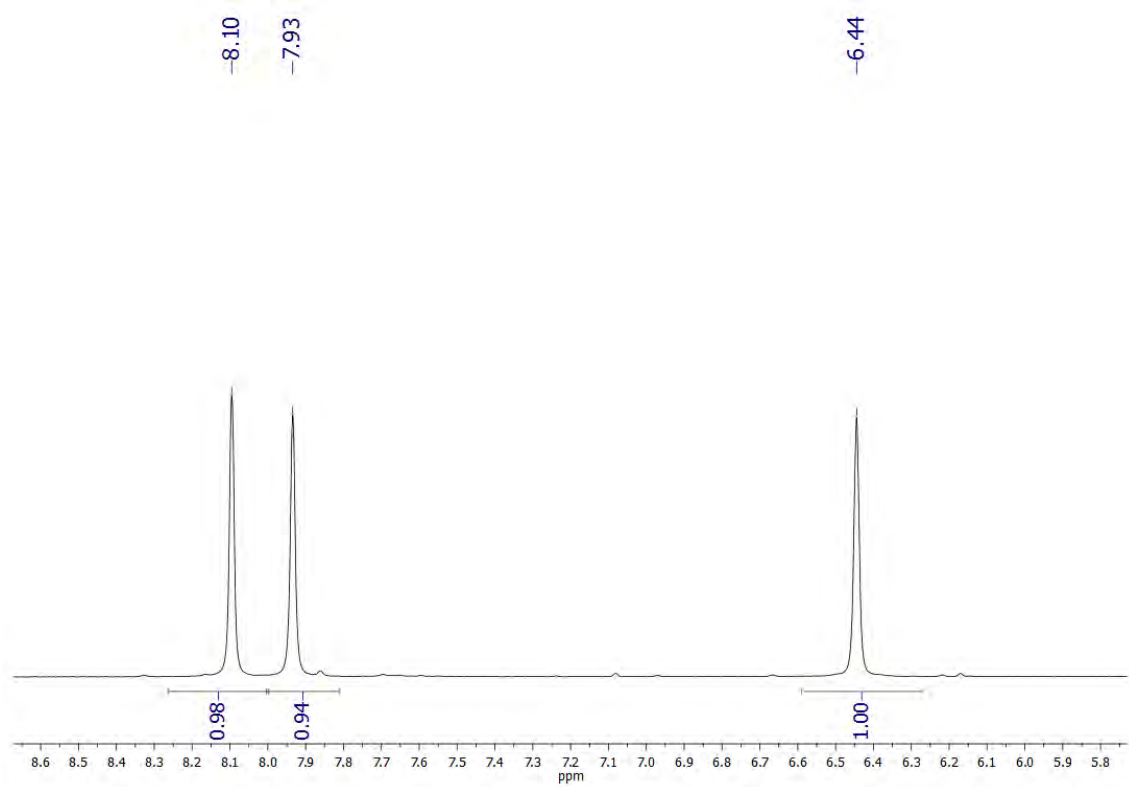
Análisis elemental: calculados para C₂₁H₁₀AuBCl₁₀N₆Pb: C 22.60%, H 0.90%, N 7.53%.

Obtenidos: C 22.76%, H 1.05%, N 7.96%.

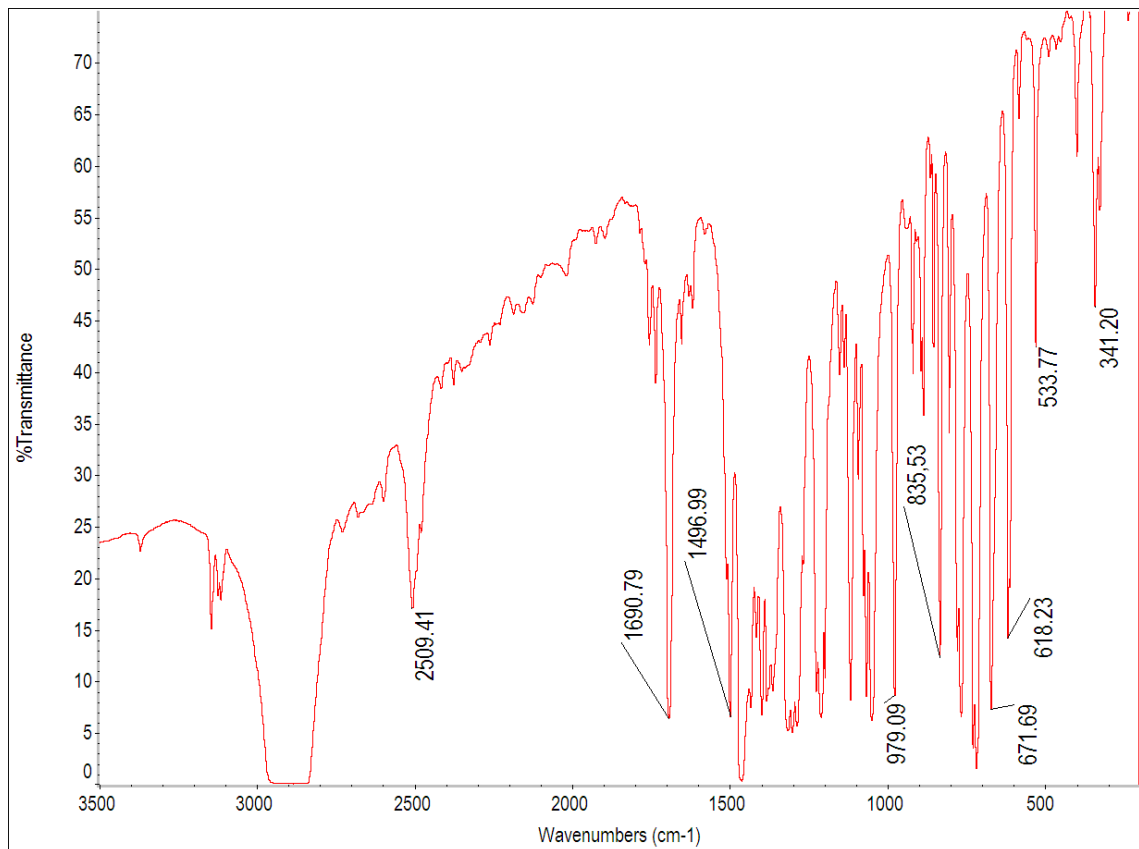
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 421 [Pb{HB(pz)₃}]⁺ (100);

(-) m/z (%): 695 [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ (100).

Λ_M (acetona): 127 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **25** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **25** en Nujol.

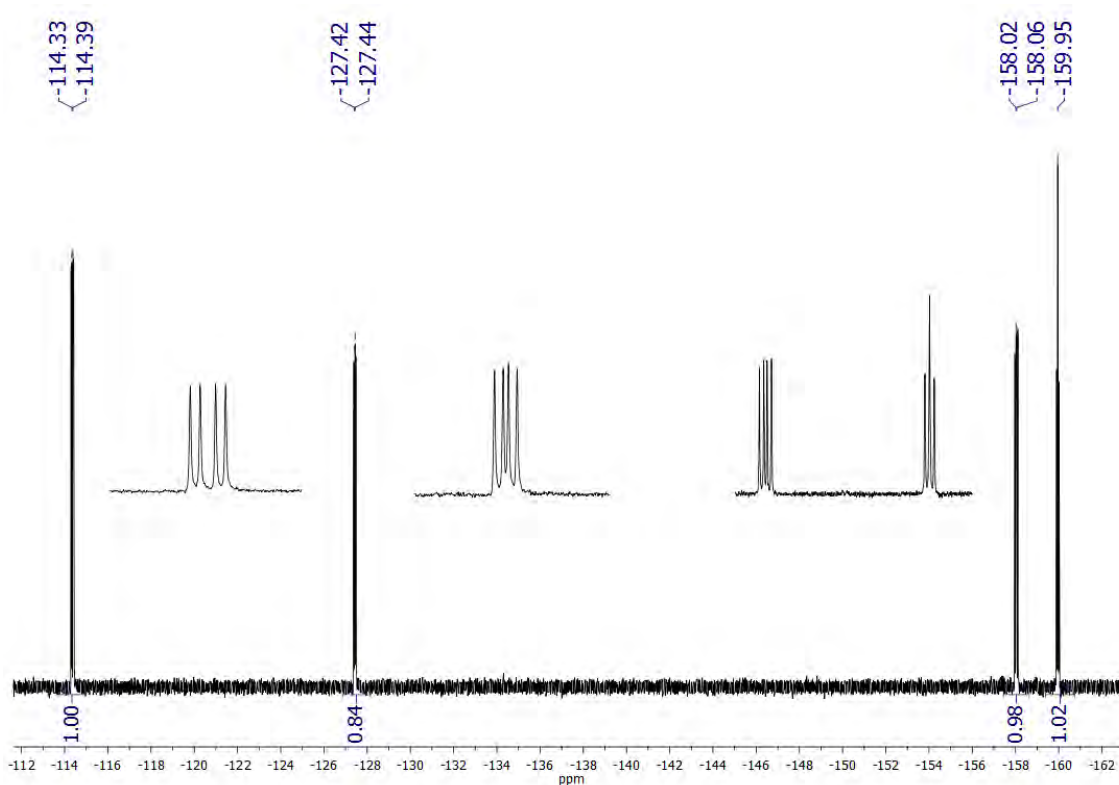
[AuPb(*o*-C₆BrF₄)₂{HB(pz)₃}] (26)

Rendimiento: 23%.

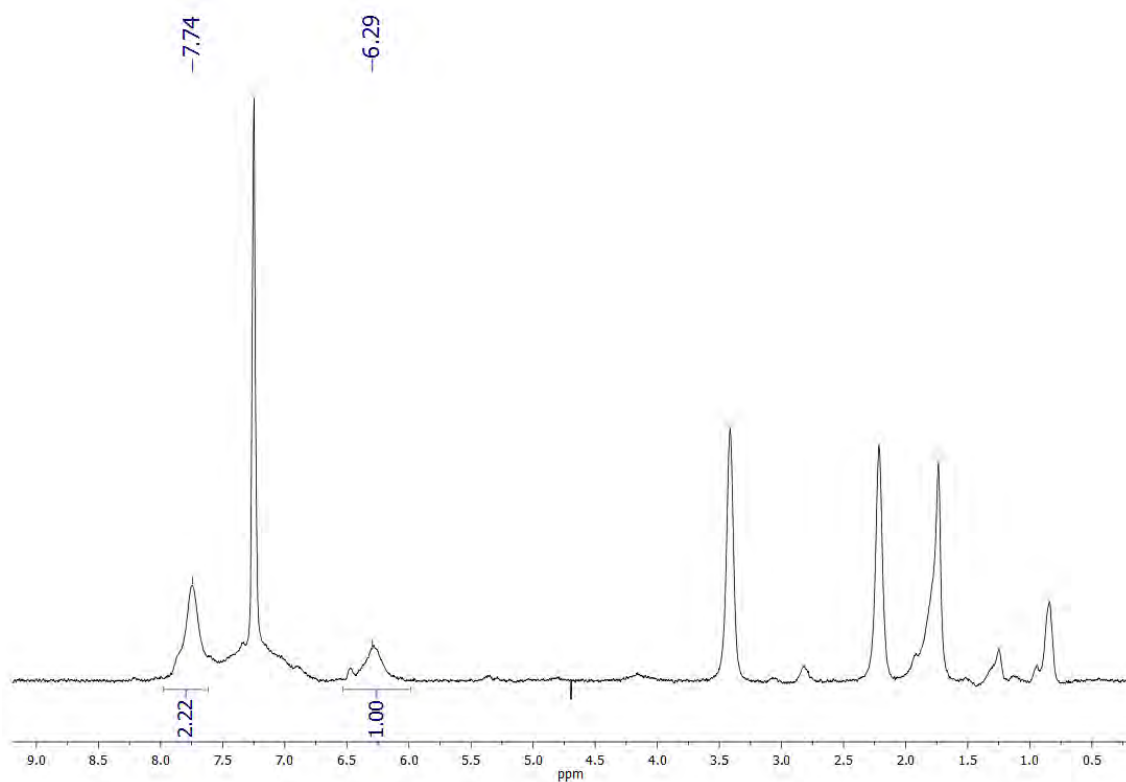
Análisis elemental: calculados para 2(C₂₁H₁₀AuBBr₂F₈N₆Pb)·3(NC₁₆H₃₆)(ClO₄): C 34.08%, H 4.07%, N 6.62%. Obtenidos: C 33.91%, H 4.11%, N 6.11%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 421 [Pb{HB(pz)₃}]⁺ (100); (-) m/z (%): 653 [Au(*o*-C₆BrF₄)₂]⁻ (100).

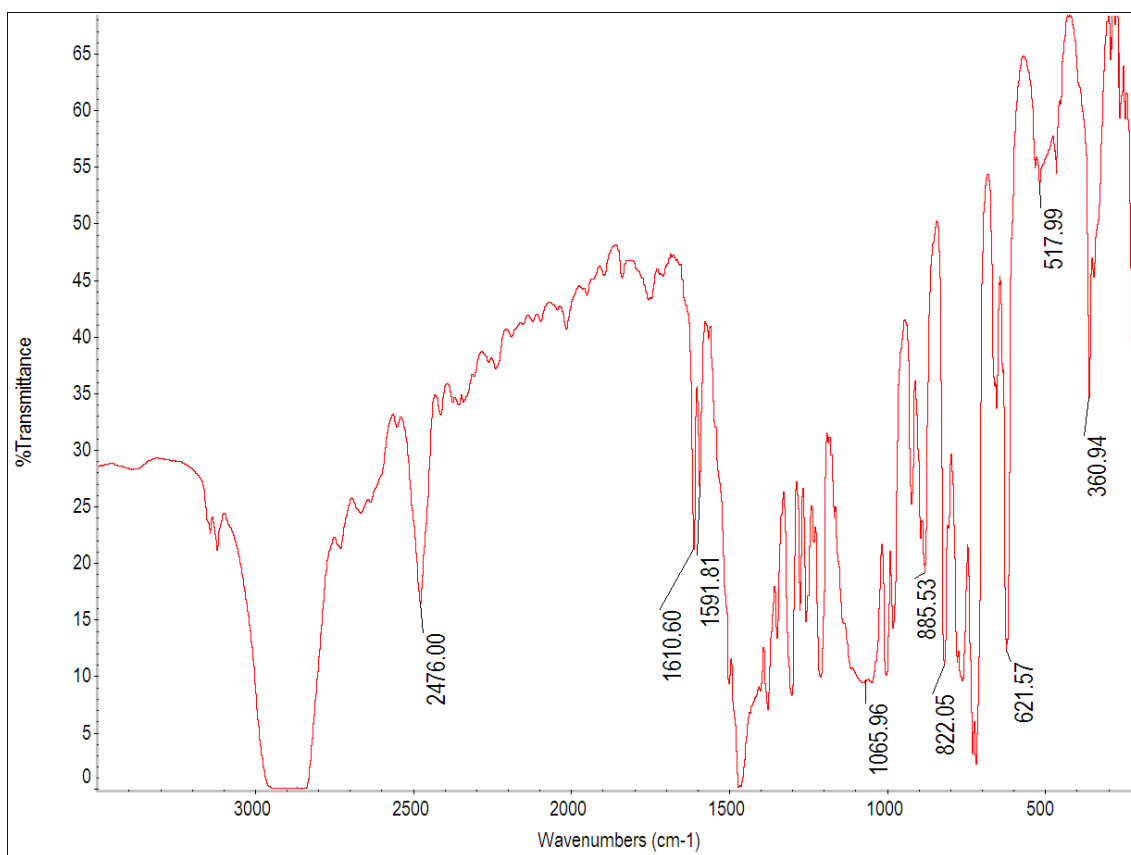
Λ_M (acetonitrilo): 33 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **26** en CDCl₃.



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **26** en CDCl₃.



Espectro de IR del derivado **26** en Nujol.

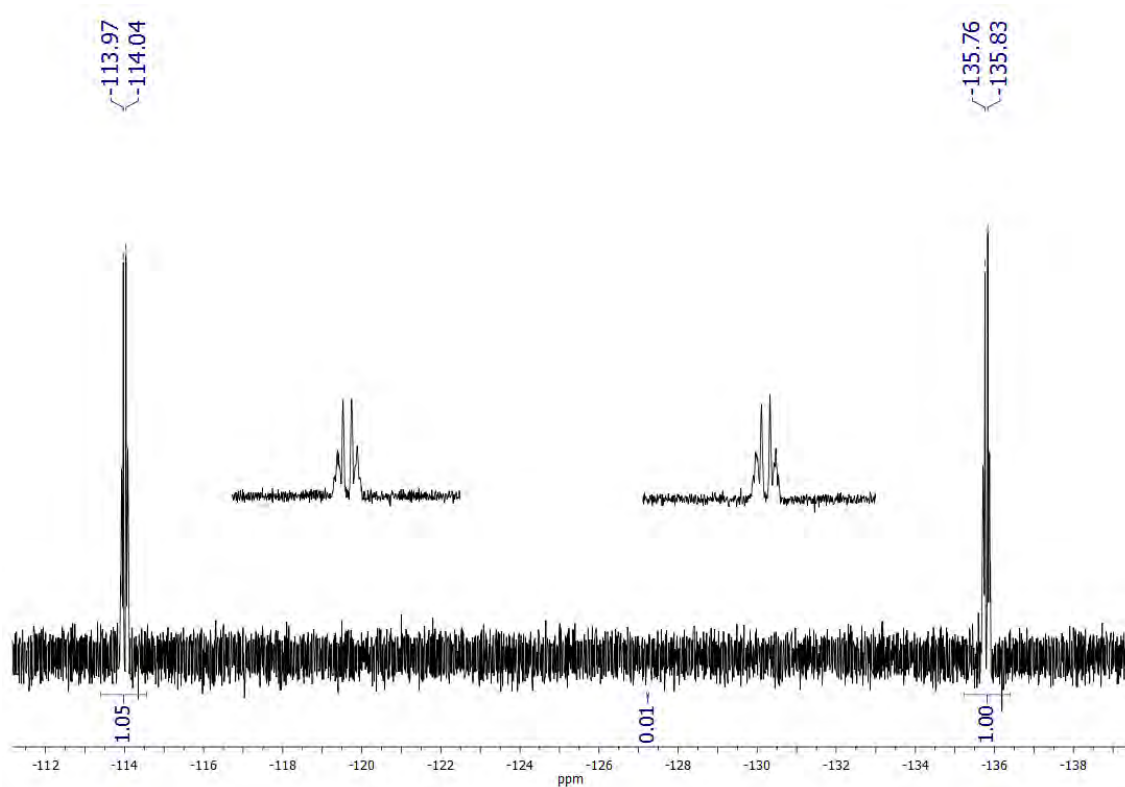
[AuPb(*p*-C₆BrF₄)₂{HB(pz)₃}] (27)

Rendimiento: 71%.

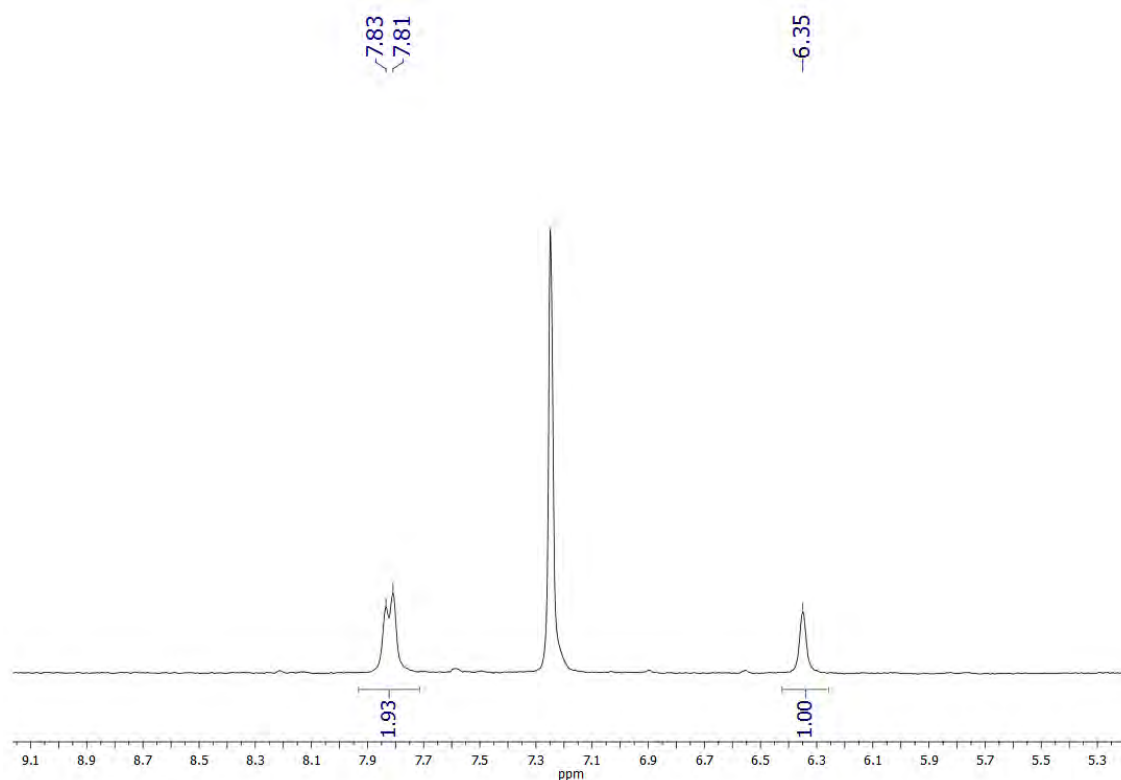
Análisis elemental: calculados para C₂₁H₁₀AuBBr₂F₈N₆Pb: C 23.50%, H 0.94%, N 7.83%. Obtenidos: C 23.88%, H 1.09%, N 7.78%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 421 [Pb{HB(pz)₃}]⁺ (100); (-) m/z (%): 653 [Au(*p*-C₆BrF₄)₂]⁻ (100).

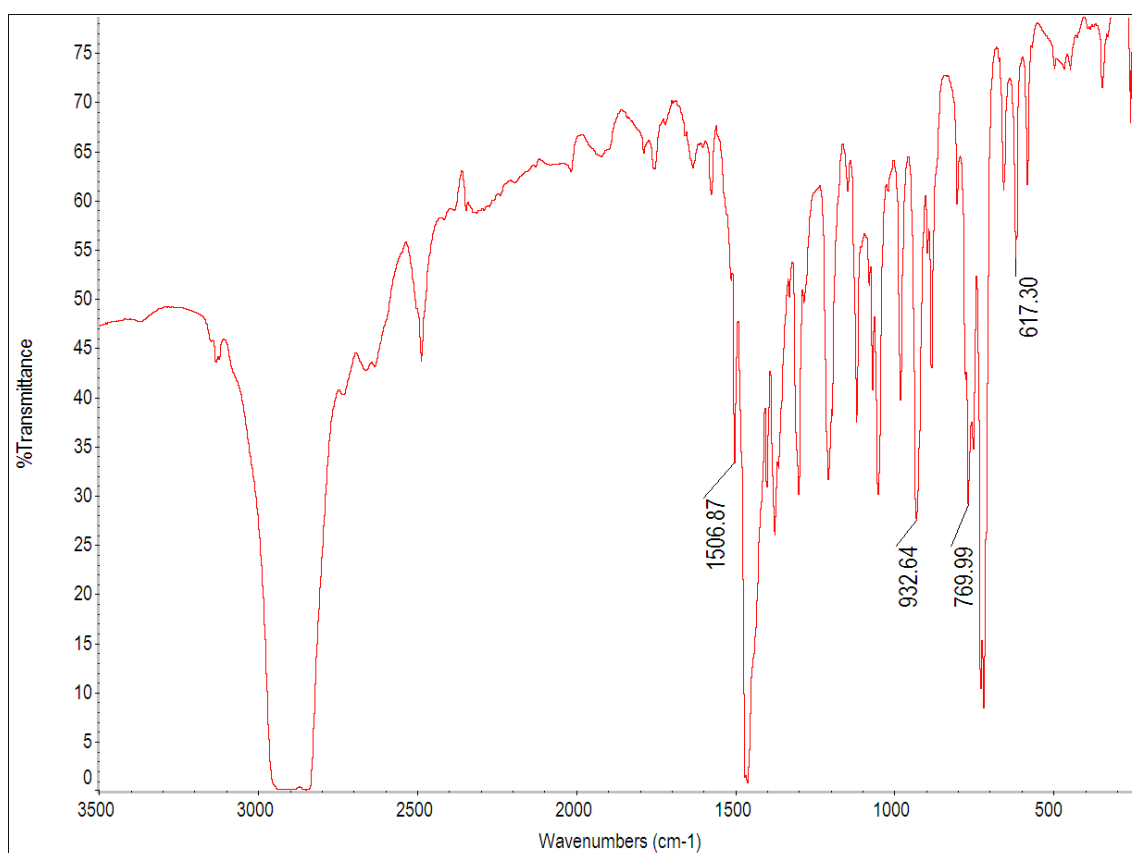
A_M (acetonitrilo): 33 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **27** en CDCl₃.



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **27** en CDCl₃.



Espectro de IR del derivado **27** en Nujol.

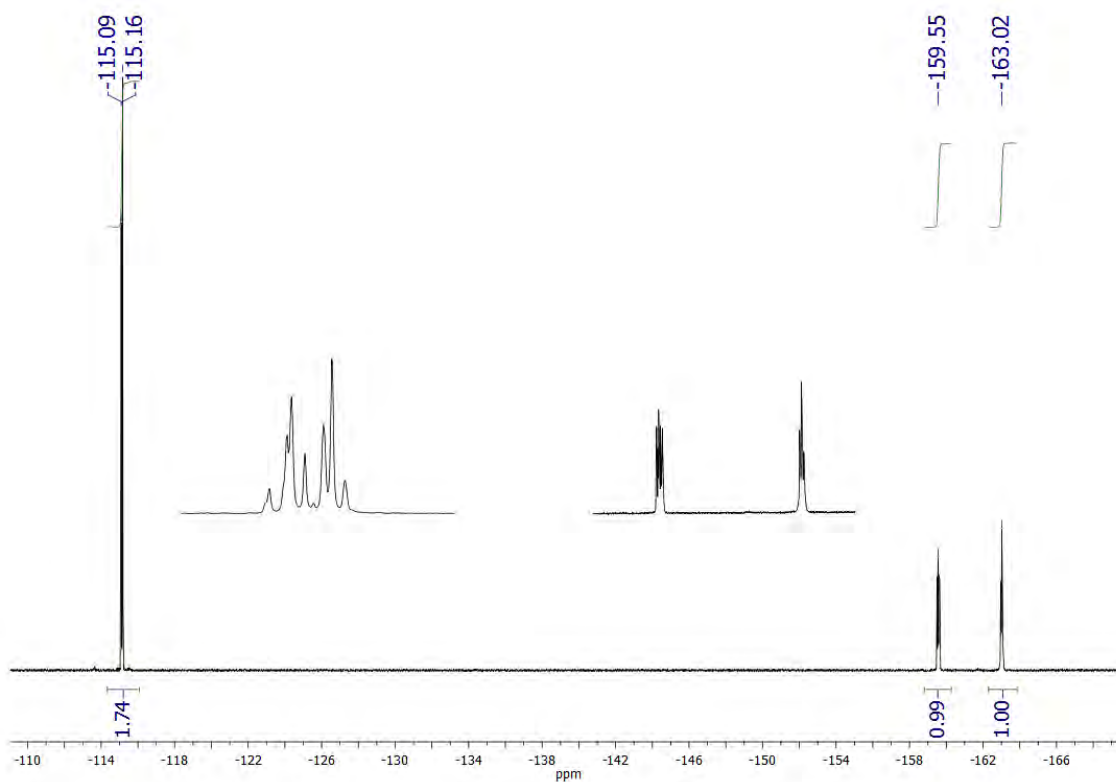
[AuPb(*o*-C₆F₄I)₂{HB(pz)₃}] (28)

Rendimiento: 50%.

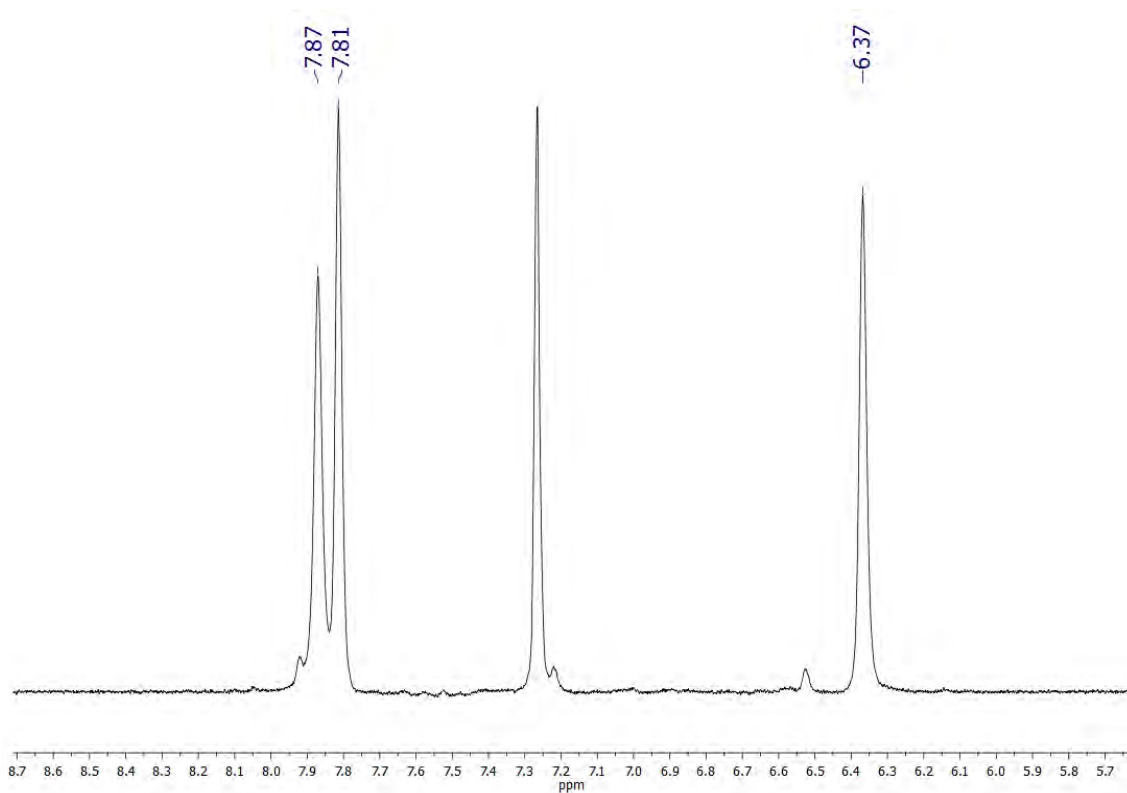
Análisis elemental: calculados para C₂₁H₁₀AuBF₈I₂N₆Pb·(NC₁₆H₃₆)(ClO₄): C 29.45%, H 0.3.07%, N 6.50%. Obtenidos: C 28.53%, H 2.84%, N 7.20%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 421 [Pb{HB(pz)₃}]⁺ (100); (-) m/z (%): 747 [Au(*o*-C₆F₄I)₂]⁻ (100).

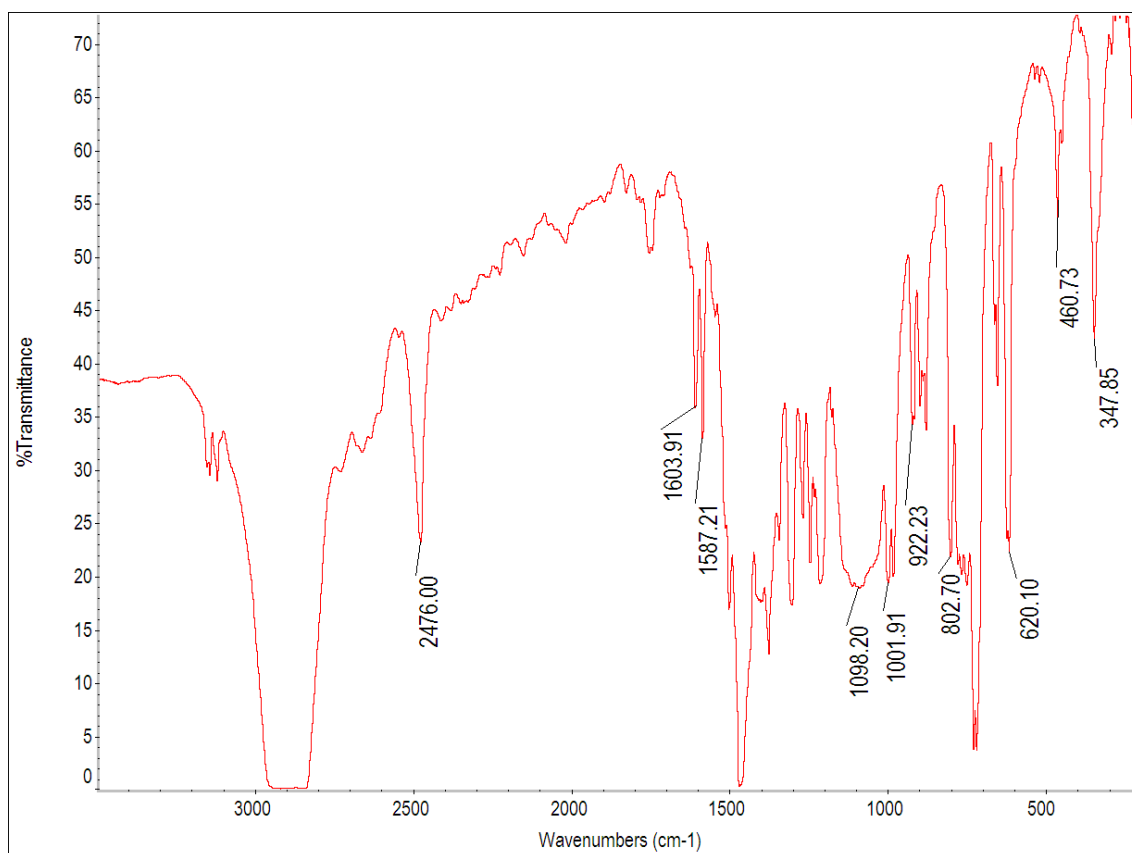
A_M (acetonitrilo): 33 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **28** en CDCl₃.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **28** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **28** en Nujol.

[AuPb(*p*-C₆F₄I)₂{HB(pz)₃}] (29)

Rendimiento: 18%.

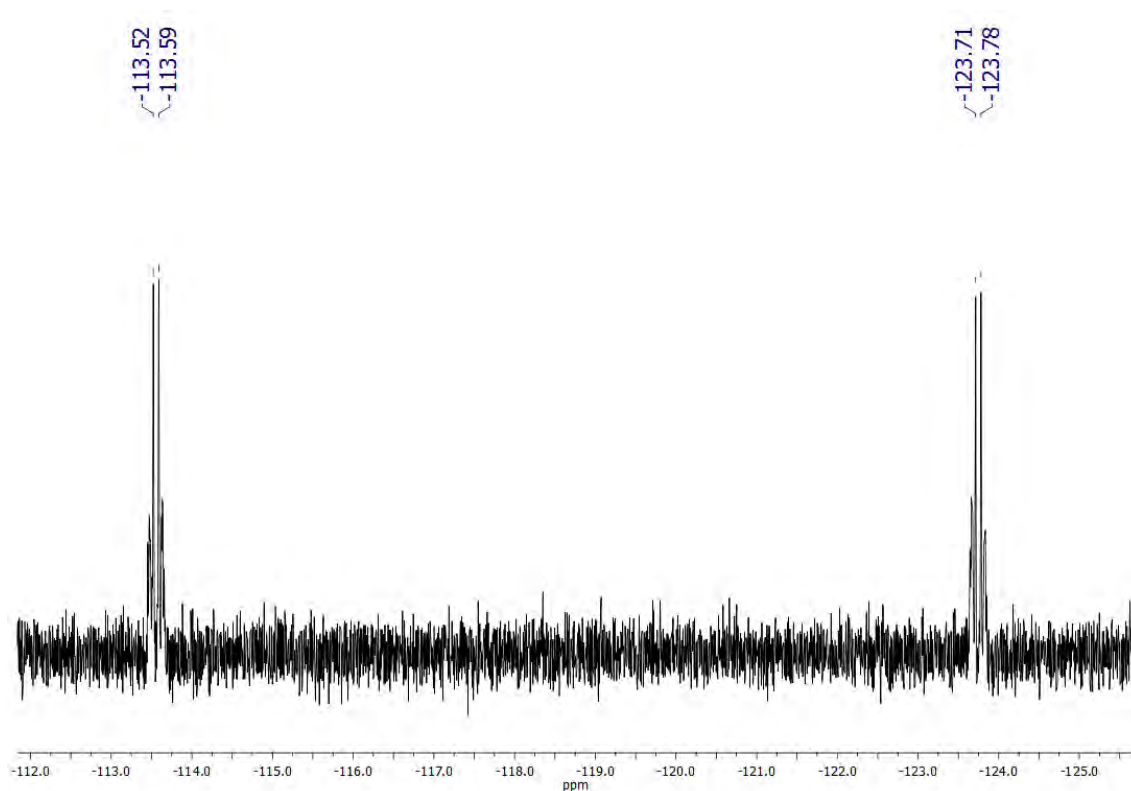
Análisis elemental: calculados para C₂₁H₁₀AuBF₈I₂N₆Pb: C 21.61%, H 0.86%, N 7.20%.

Obtenidos: C 23.02%, H 1.54%, N 8.13%.

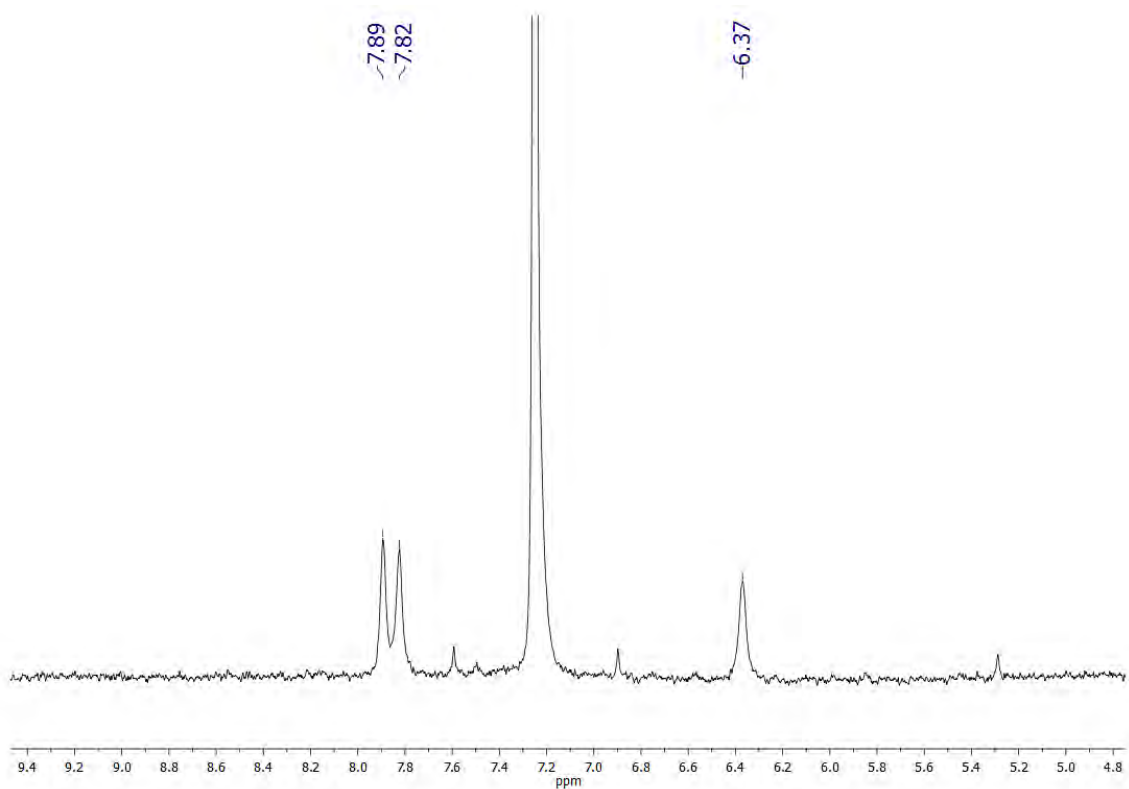
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 421 [Pb{HB(pz)₃}]⁺ (100);

(-) m/z (%): 747 [Au(*p*-C₆F₄I)₂]⁻ (100).

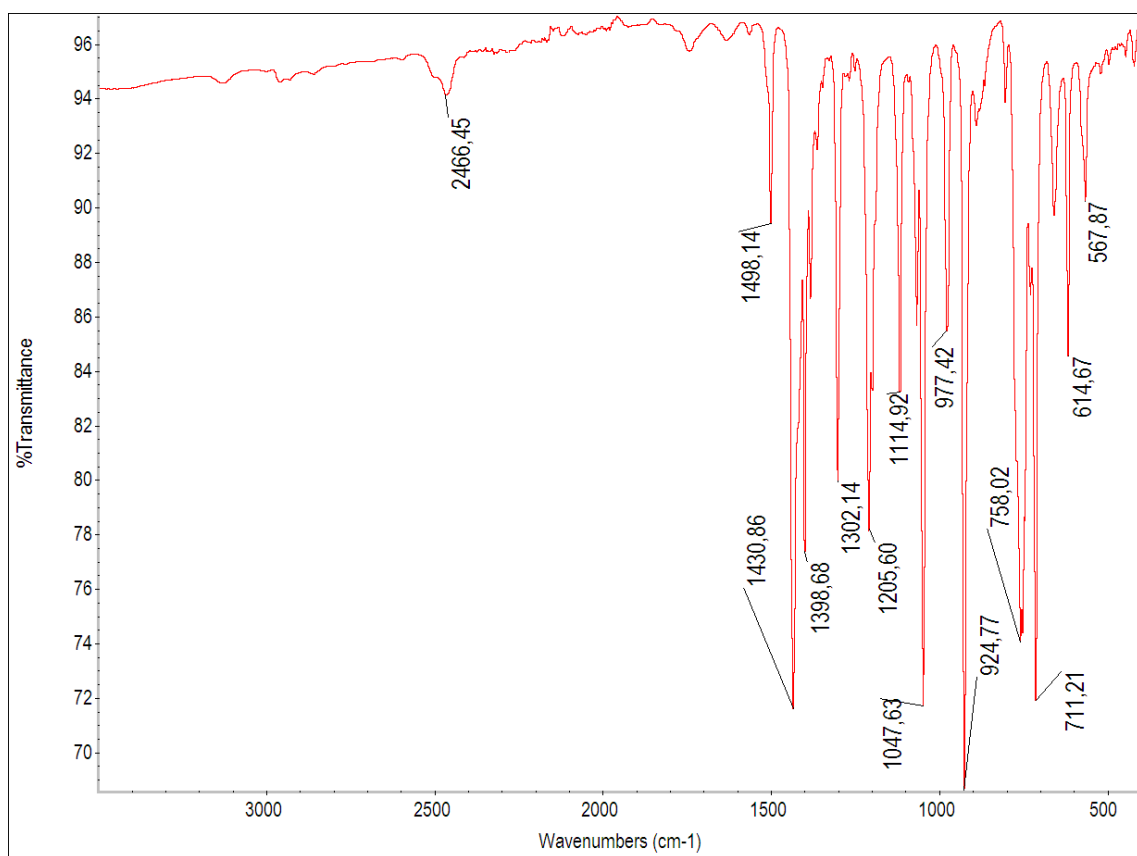
A_M (acetonitrilo): 33 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **29** en CDCl₃.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **29** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **29**.

3.11. Síntesis de $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**30**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**31**), C_6Cl_5^- (**32**)) ($2,2'\text{-bipy} = 2,2'\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$).

A una suspensión de 0.235 mmol de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ (0.15 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**30**); 0.16 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**31**); 0.19 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5^-$ (**32**)) en 30 ml de MeOH se le adiciona PbCl_2 (0.0326 g, 0.117 mmol) observándose la dilución de la suspensión y la aparición de un nuevo precipitado blanco (AgCl). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante cuatro horas, tras las cuales el cloruro de plata es eliminado mediante filtración. A continuación, se añade 2,2'-bipy (0.0367 g, 0.235 mmol) obteniéndose una disolución incolora. Tras una hora de agitación constante, se evapora la mayor parte de disolvente hasta un volumen mínimo. La posterior adición de 10 ml de dietiléter conduce a la precipitación de los productos como sólidos blancos (**30**) o beises (**31** y **32**) que se aíslan por filtración.

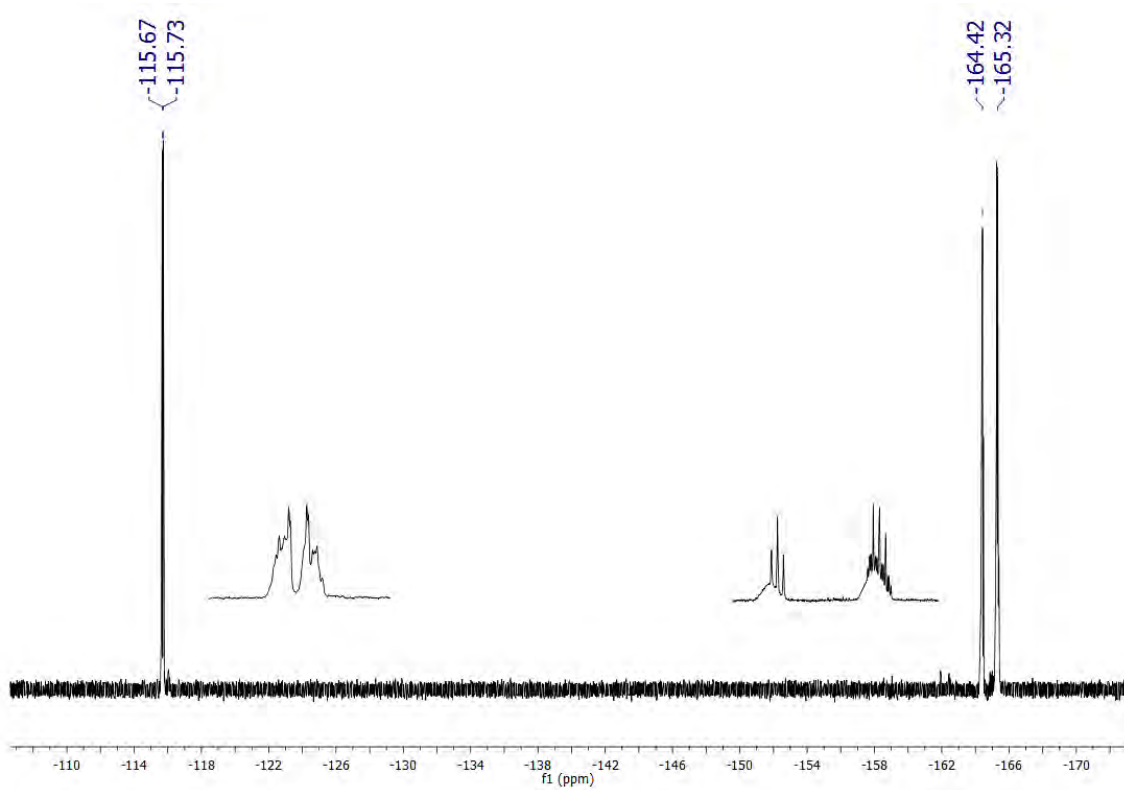
$[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ (**30**)

Rendimiento: 66%.

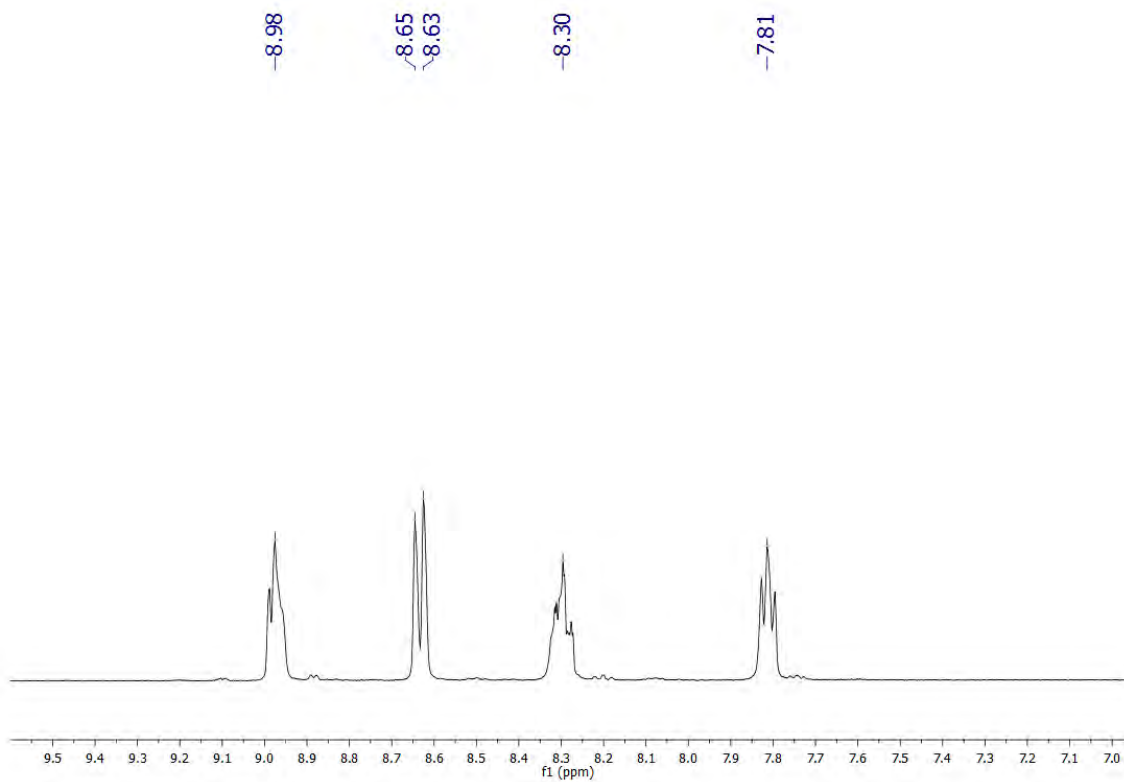
Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{Au}_2\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Pb}$: C 33.41%, H 1.02%, N 3.54%.
Obtenidos: C 33.65%, H 1.08%, N 4.01%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 895 $[\text{Pb}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2(2,2'\text{-bipy})]^+$ (100); (-) m/z (%): 531 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (100).

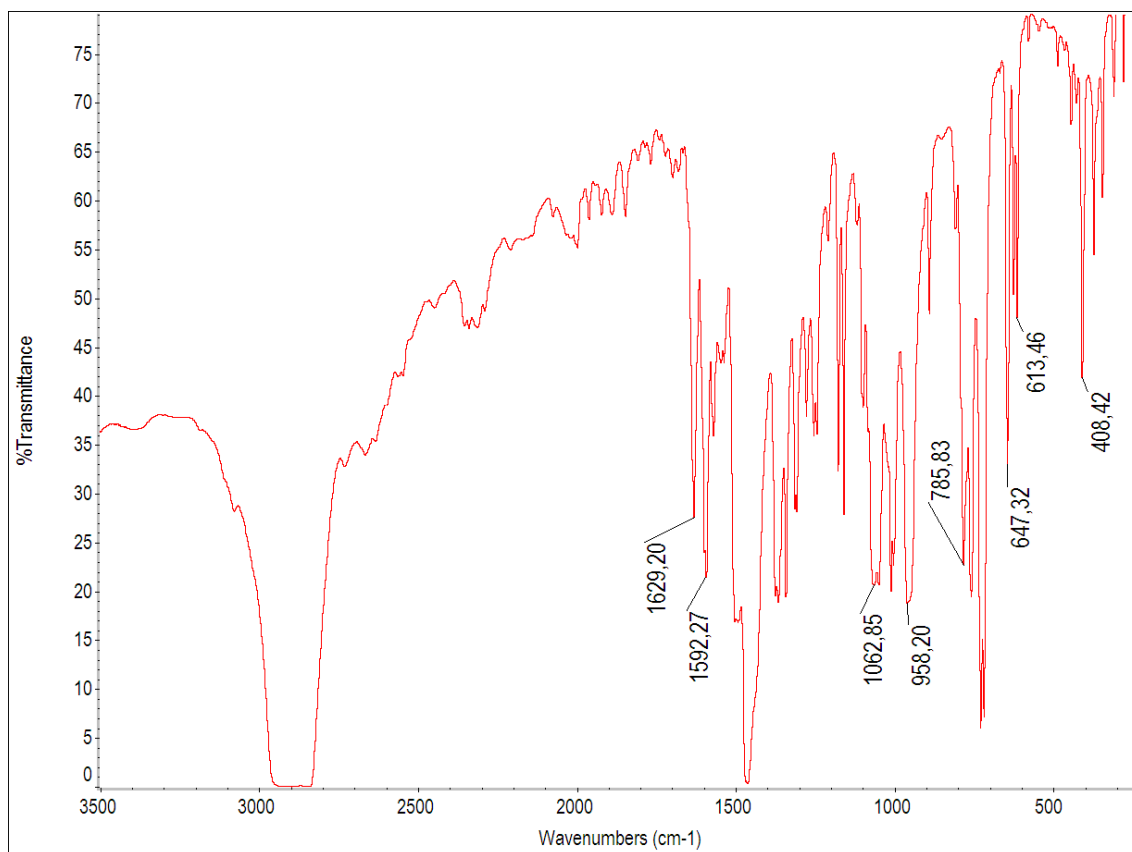
Λ_M (acetona): $158.6 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **30** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **30** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **30** en Nujol.

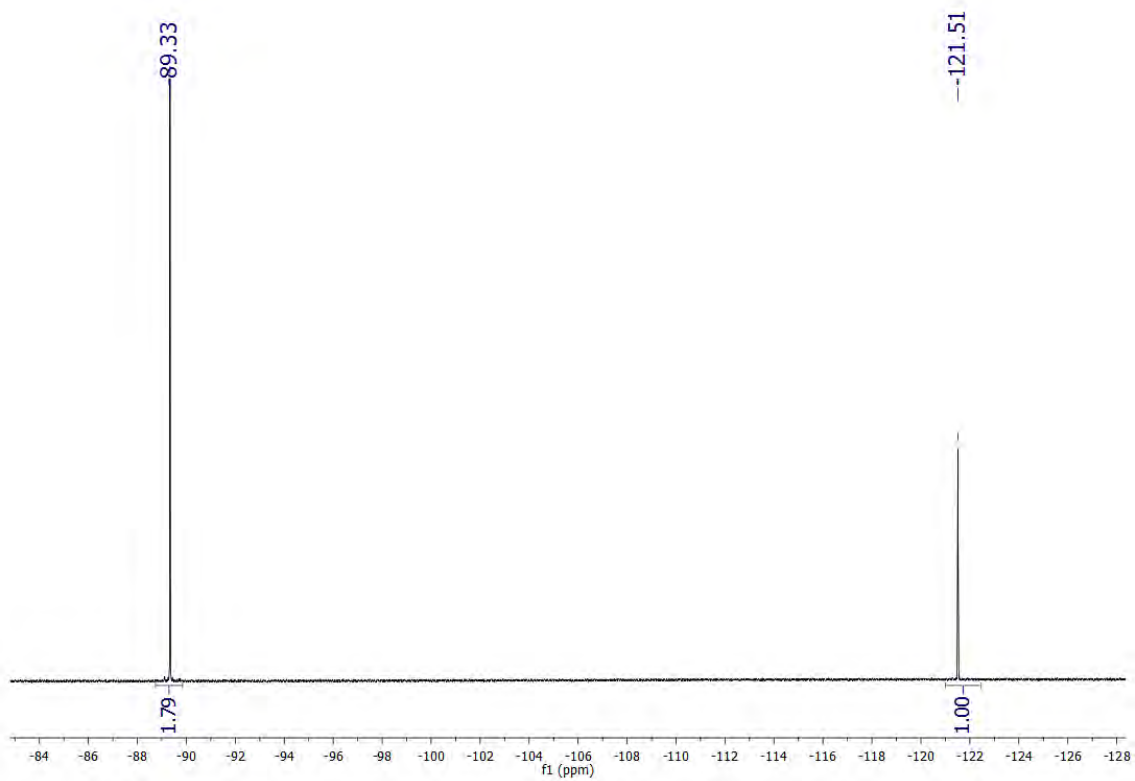
[Pb(Au(C₆Cl₂F₃)₂)₂(2,2'-bipy)₂] (31)

Rendimiento: 65%.

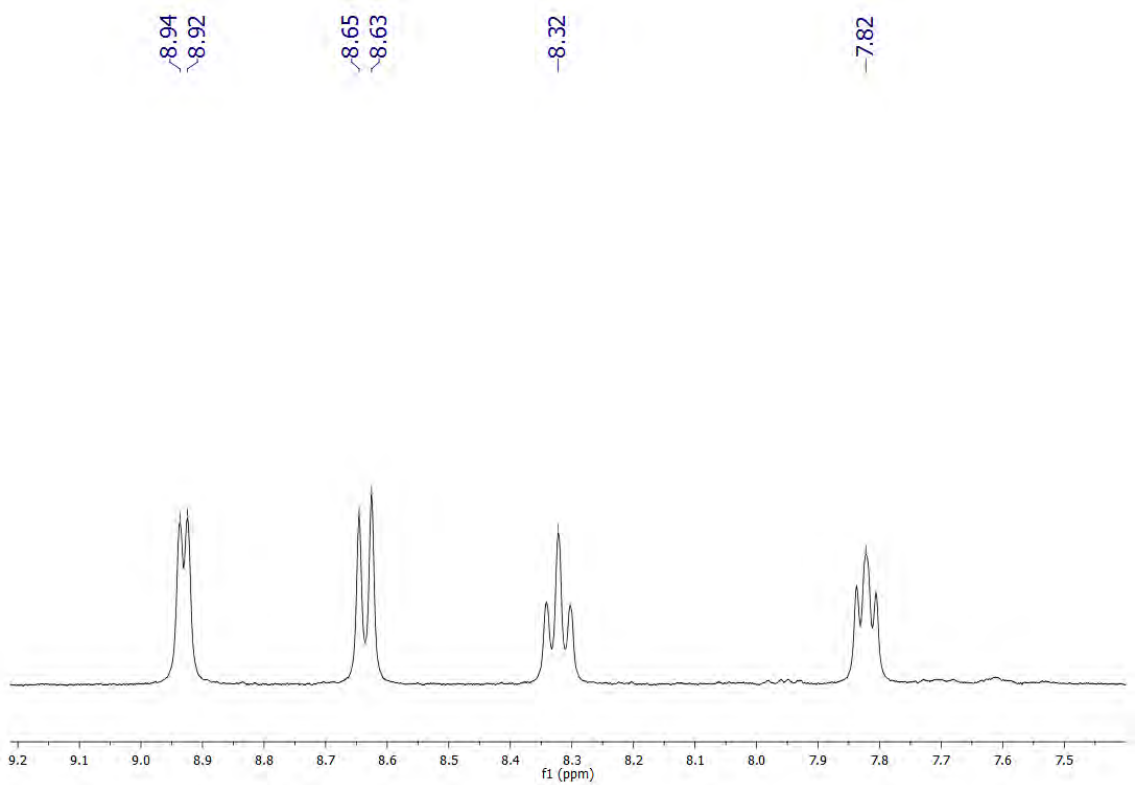
Análisis elemental: calculados para C₄₄H₁₆Au₂Cl₈F₁₂N₄Pb: C 30.84%, H 0.94%, N 3.27%. Obtenidos: C 30.31%, H 1.10%, N 3.98%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 961 [Pb(Au(C₆Cl₂F₃)₂)(2,2'-bipy)]⁺ (100); (-) m/z (%): 597 [Au(C₆Cl₂F₃)₂]⁻ (100).

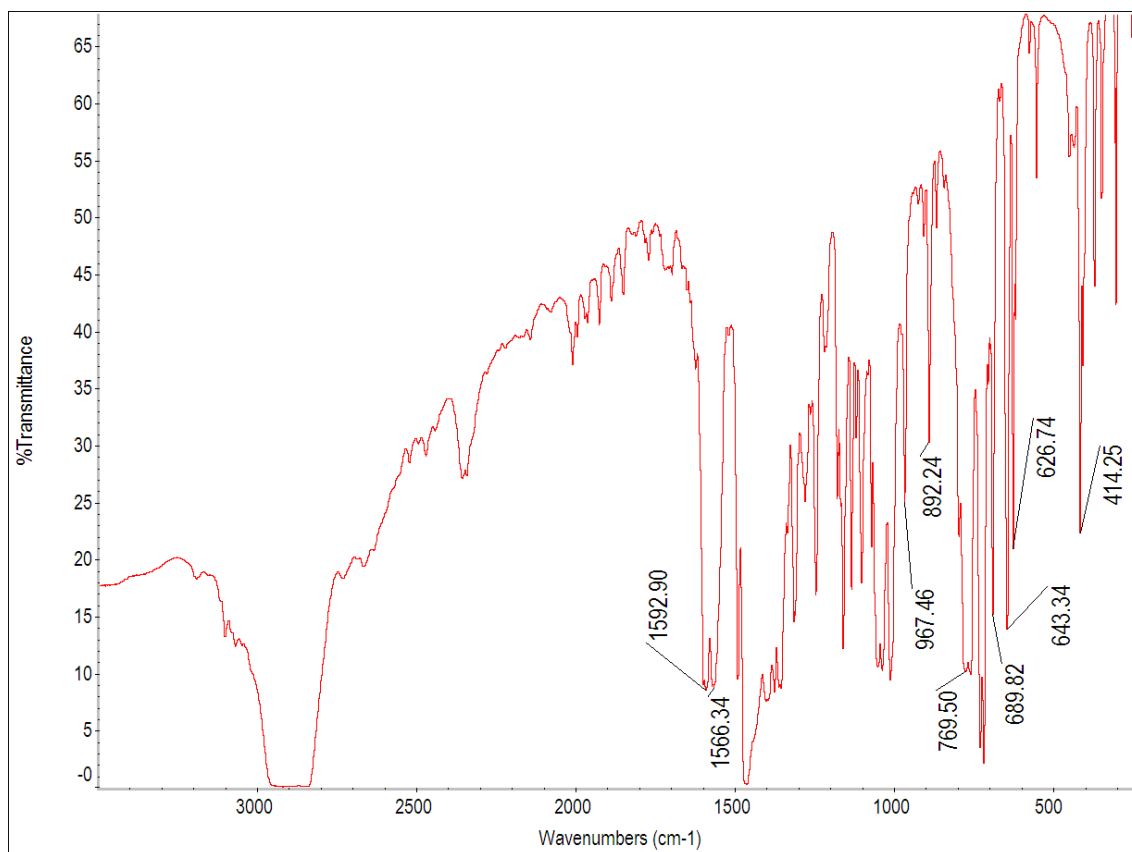
Δ_M (acetona): 152.46 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **31** en (CD₃)₂CO.



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **31** en (CD₃)₂CO.



Espectro de IR del derivado **31** en Nujol.

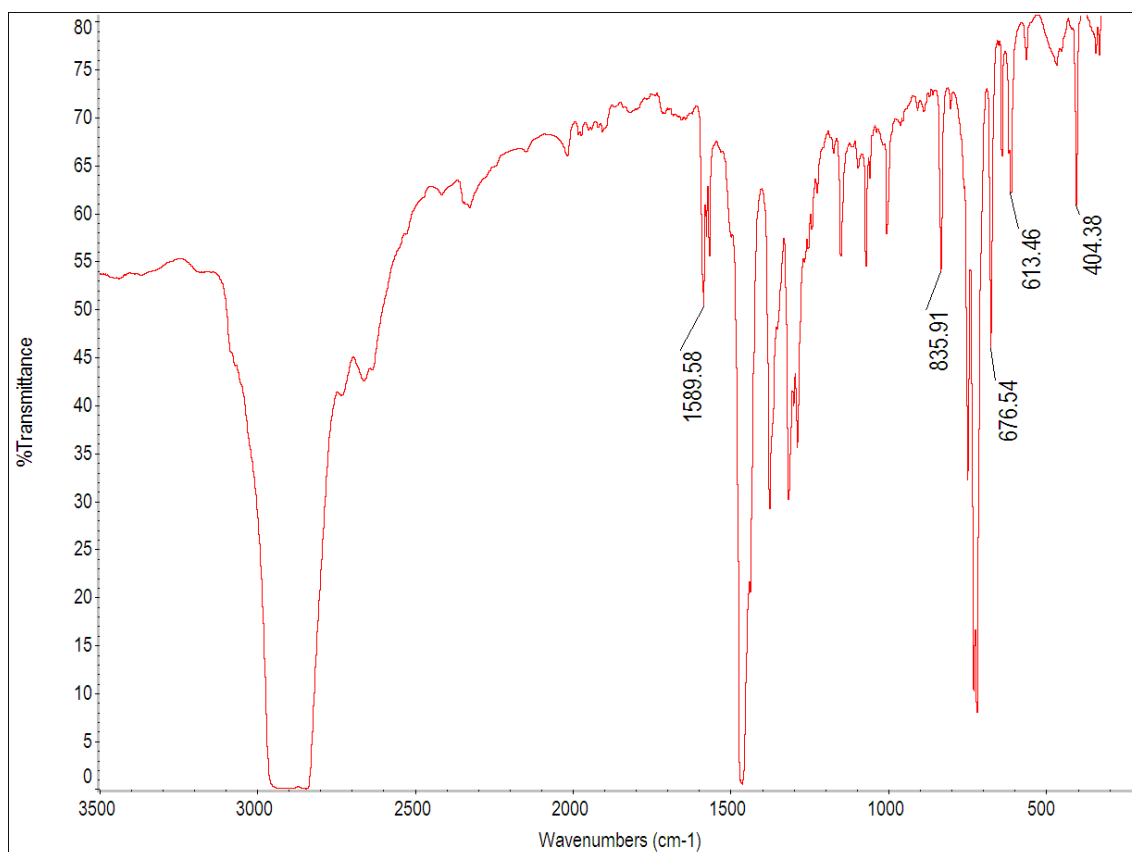
[Pb(Au(C₆Cl₅)₂)₂(2,2'-bipy)₂] (32).

Rendimiento: 30%.

Análisis elemental: calculados para C₄₄H₁₆Au₂Cl₂₀N₄Pb: C 27.66%, H 0.84%, N 2.93%.

Obtenidos: C 27.63%, H 1.04%, N 3.40%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 961 [Pb(Au(C₆Cl₅)₂)(2,2'-bipy)]⁺ (100); (-) m/z (%): 694.6 [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ (100).



Espectro de IR del derivado **32** en Nujol.

3.12. Síntesis de $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(1,10\text{-phen})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**33**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**34**), C_6Cl_5^- (**35**)) (1,10-phen = 1,10- $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$).

A una suspensión de 0.235 mmol de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ (0.15 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**33**); 0.16 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**34**); 0.19 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5^-$ (**35**)) en 30 ml de MeOH se le adiciona PbCl_2 (0.0326 g, 0.117 mmol) observándose la dilución de la suspensión y la aparición de un nuevo precipitado blanco (AgCl). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante cuatro horas, tras las cuales el cloruro de plata es eliminado mediante filtración. A continuación, se añade 1,10-fenantrolina (0.0423 g, 0.235 mmol) obteniéndose una disolución incolora. Tras una hora de agitación constante, se evapora la mayor parte de disolvente hasta un volumen mínimo. La posterior adición de 10 ml de dietiléter conduce a la precipitación de los productos como sólidos blancos (**33**) y amarillos (**34** y **35**) que se aíslan por filtración.

[Pb(Au(C₆F₅)₂)₂(1,10-phen)₂] (33)

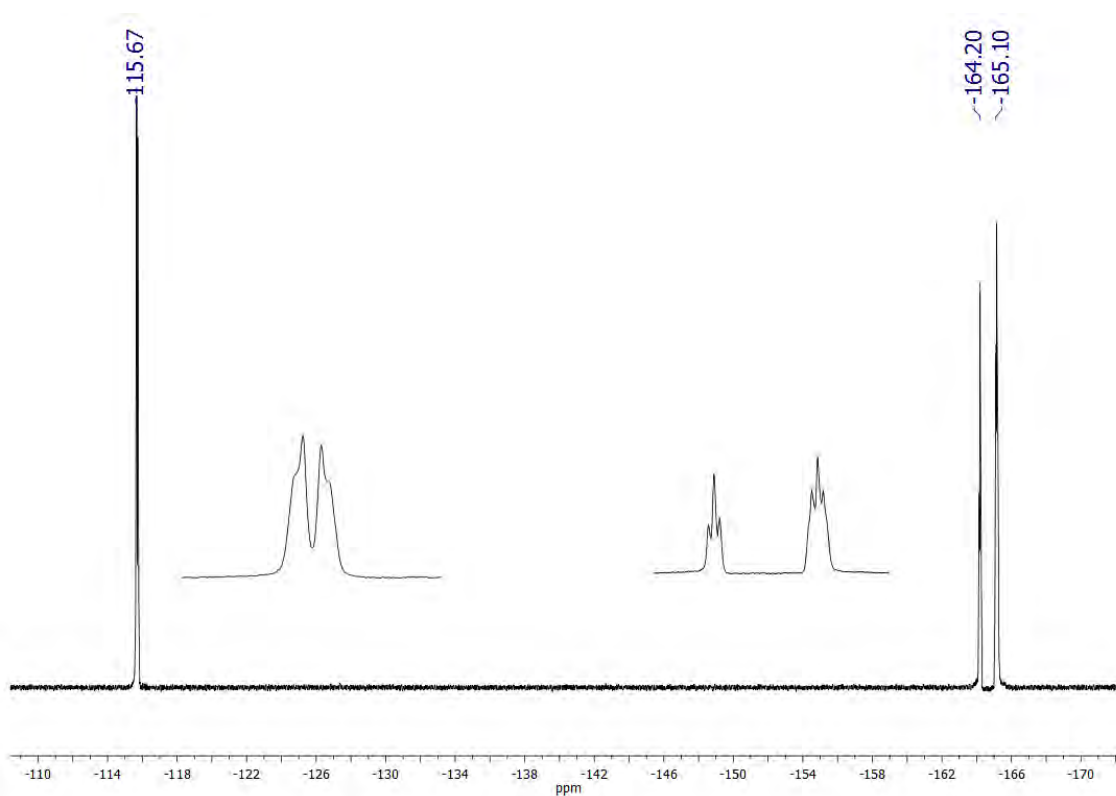
Rendimiento: 58%.

Análisis elemental: calculados para C₄₈H₁₆Au₂F₂₀N₄Pb: C 35.37%, H 0.99%, N 3.44%.

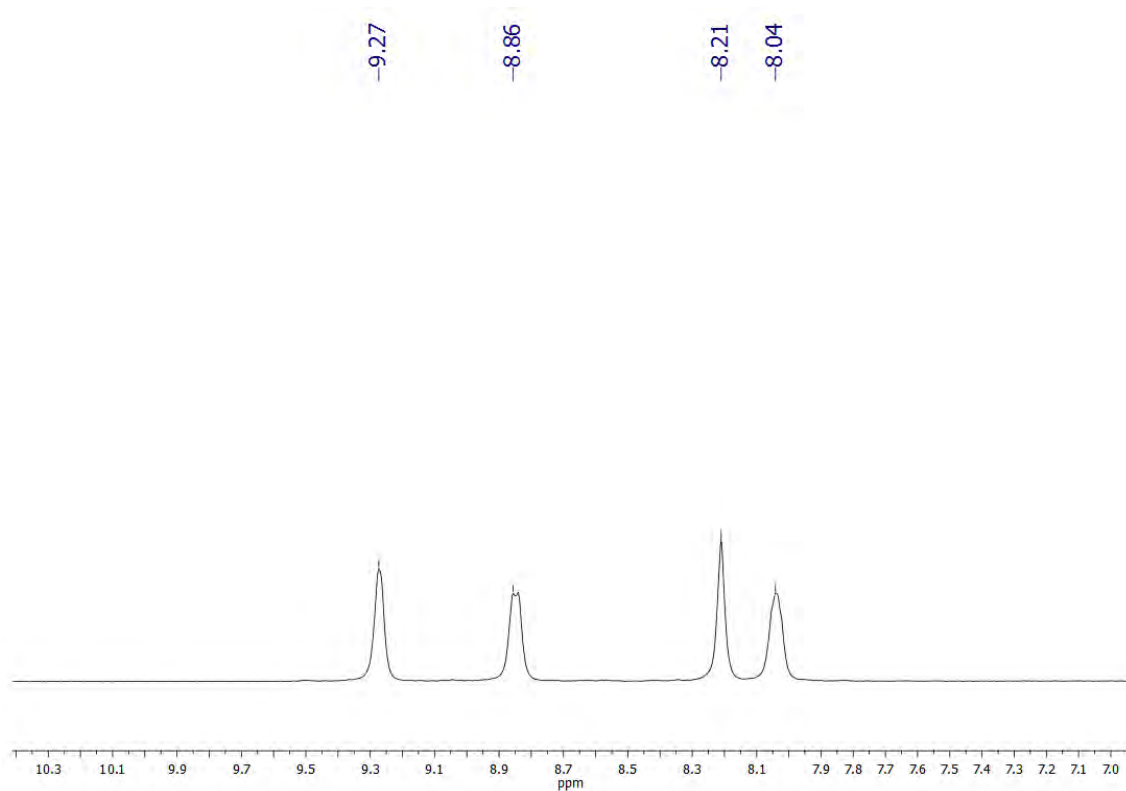
Obtenidos: C 34.86%, H 1.03%, N 3.75%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 919 [Pb(Au(C₆F₅)₂)(1,10-phen)]⁺ (100); (-) m/z (%): 531 [Au(C₆F₅)₂]⁻ (100).

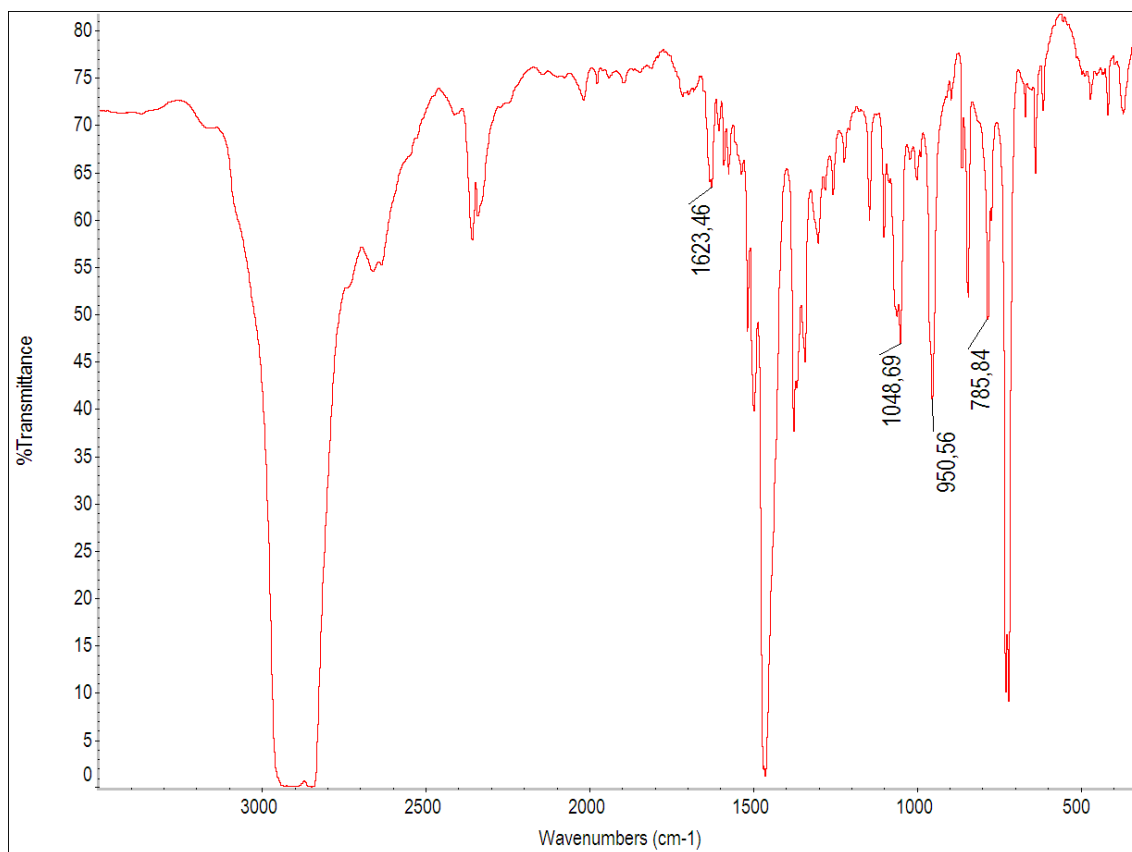
Λ_M (acetona): 210 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **33** en (CD₃)₂CO.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **33** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **33** en Nujol.

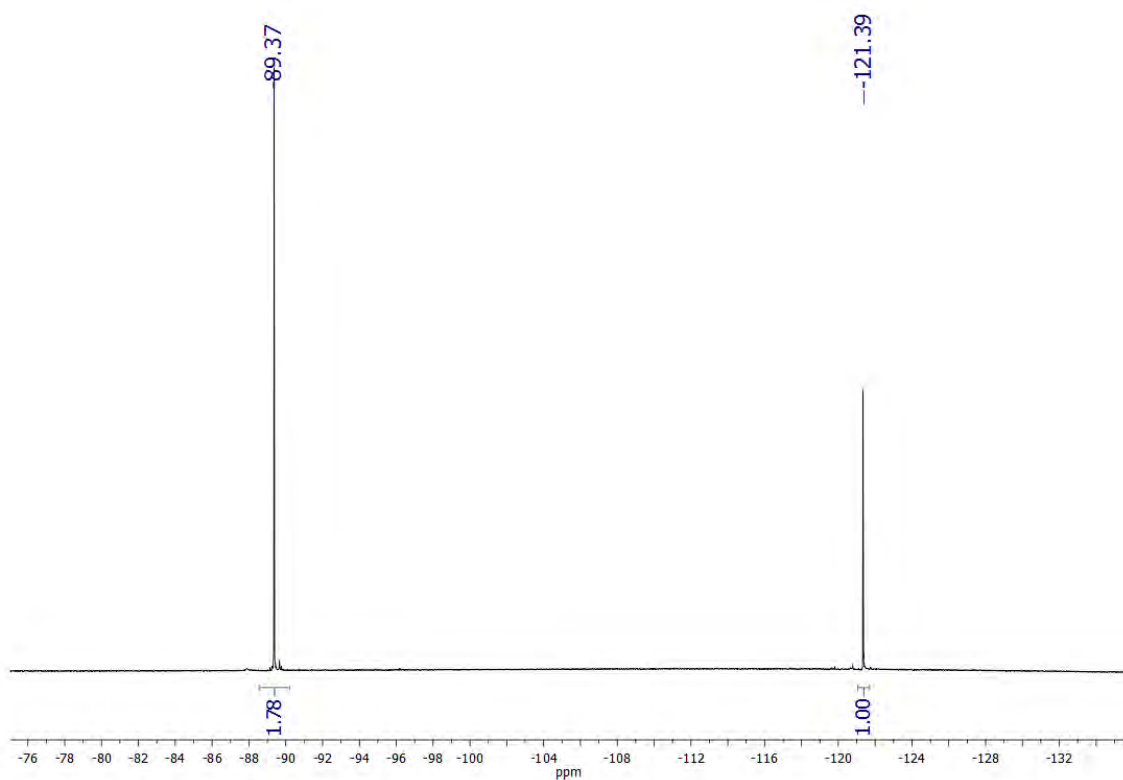
[Pb(Au(C₆Cl₂F₃)₂)₂(1,10-phen)₂] (34)

Rendimiento: 66%.

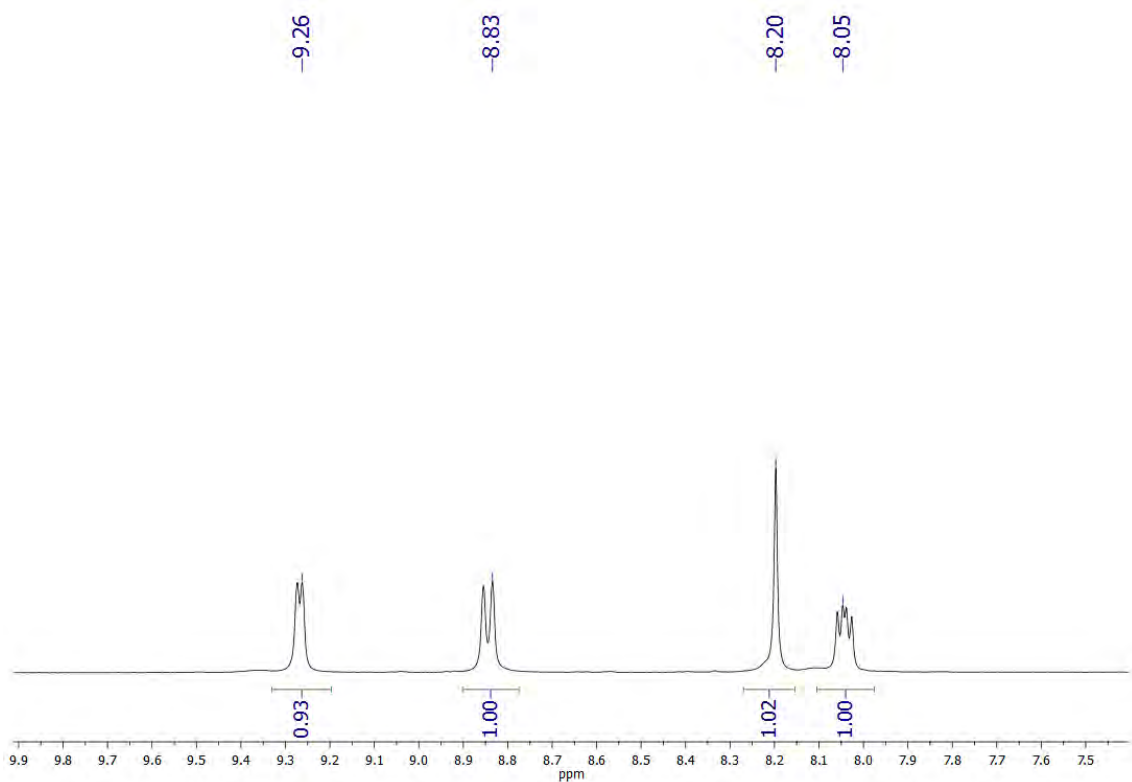
Análisis elemental: calculados para C₄₈H₁₆Au₂Cl₈F₁₂N₄Pb: C 32.73%, H 0.92%, N 3.18%. Obtenidos: C 32.71%, H 0.97%, N 3.58%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 985 [Pb(Au(C₆Cl₂F₃)₂)(1,10-phen)]⁺ (100); (-) m/z (%): 597 [Au(C₆Cl₂F₃)₂]⁻ (100).

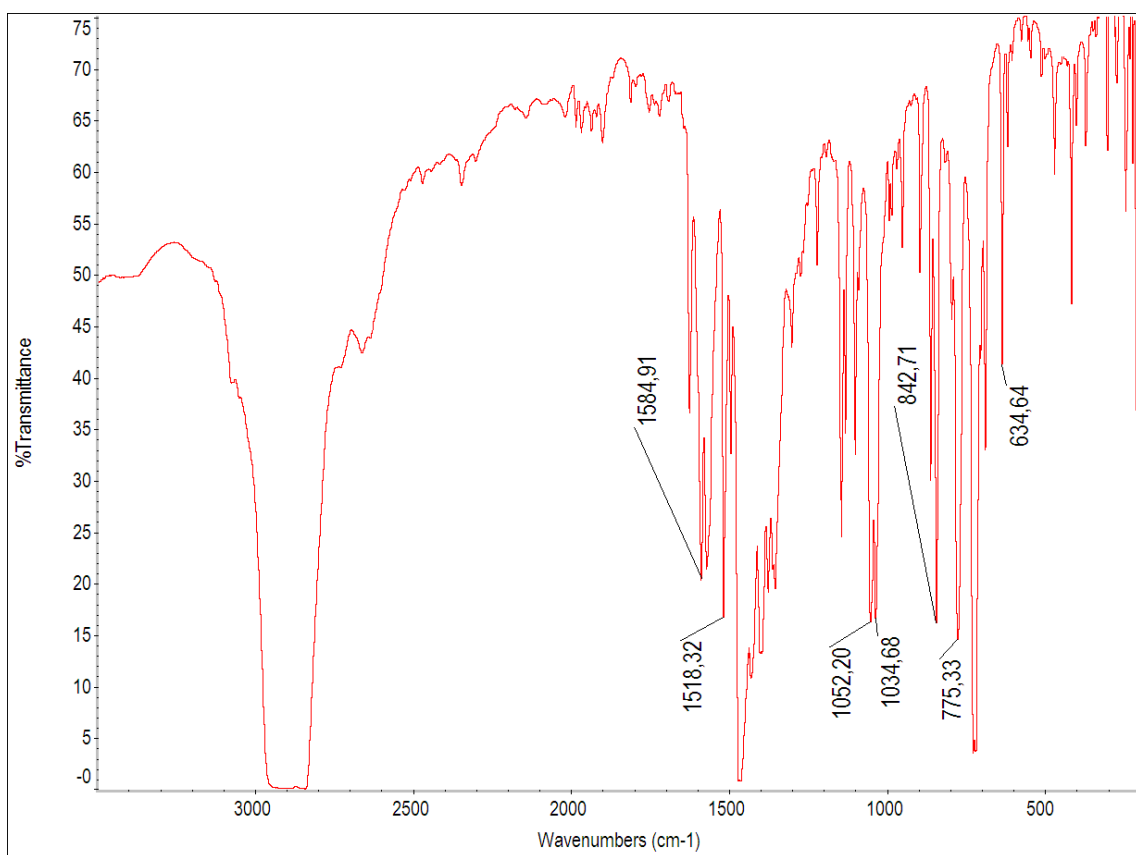
A_M (acetona): 188 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de ¹⁹F del compuesto **34** en (CD₃)₂CO.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **34** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **34** en Nujol.

[Pb(Au(C₆Cl₅)₂)₂(1,10-phen)₂] (35)

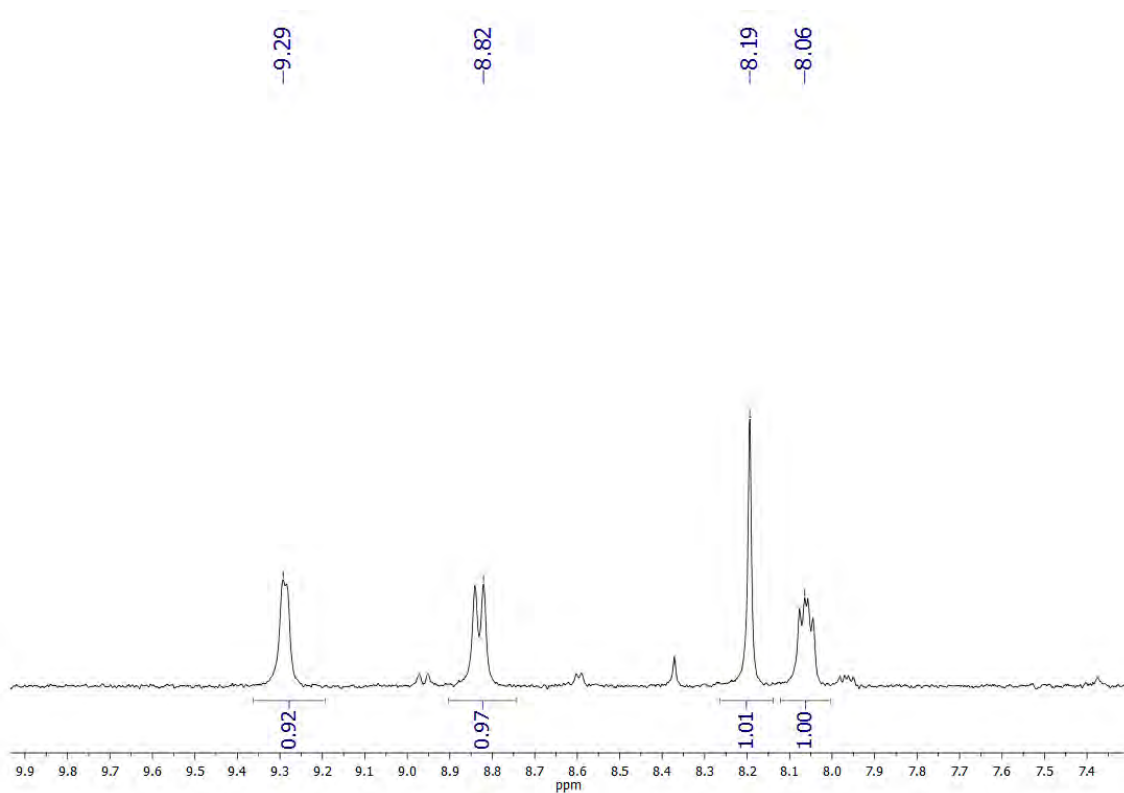
Rendimiento: 23%.

Análisis elemental: calculados para C₄₈H₁₆Au₂Cl₂₀N₄Pb: C 29.43%, H 0.82%, N 2.86%.

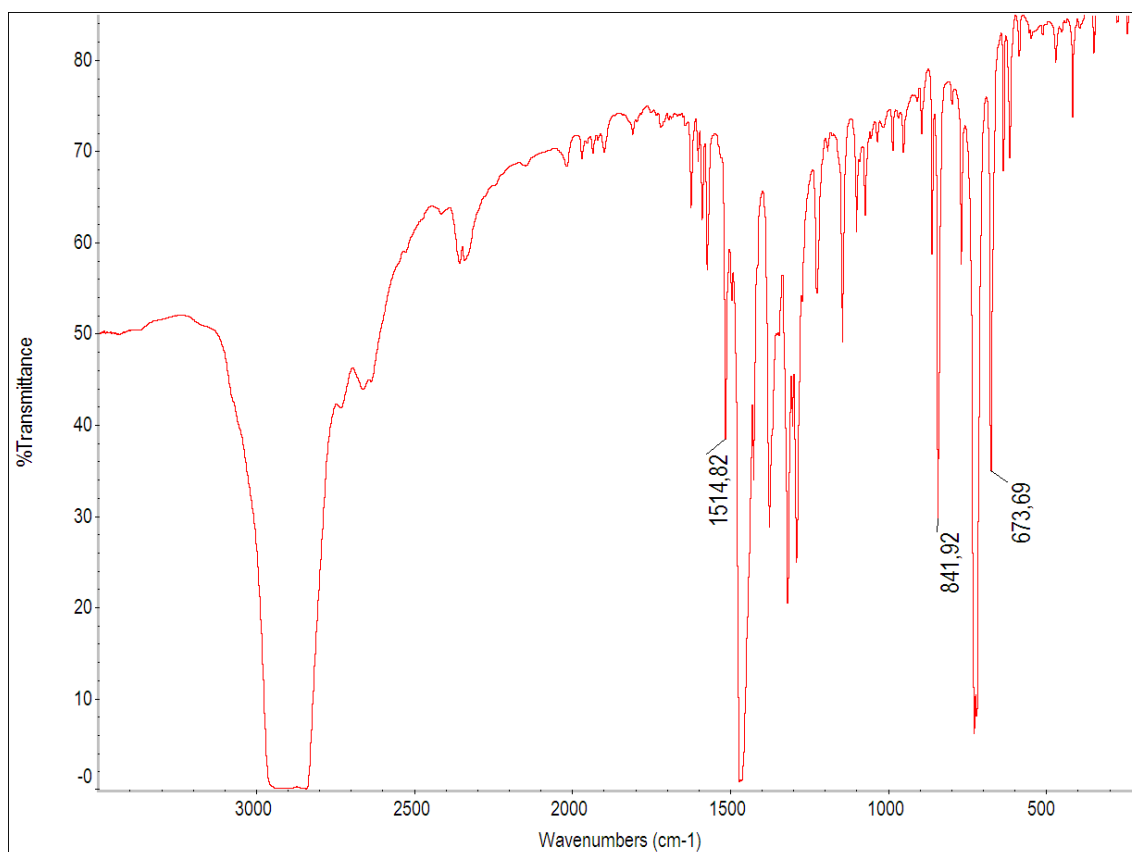
Obtenidos: C 29.55%, H 0.82%, N 3.08%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 1082 [Pb(Au(C₆Cl₅)₂)(1,10-phen)]⁺ (100); (-) m/z (%): 694.6 [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ (100).

A_M (acetona): 157.5 Ω⁻¹·cm²·mol⁻¹



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **35** en (CD₃)₂CO.



Espectro de IR del derivado **35** en Nujol.

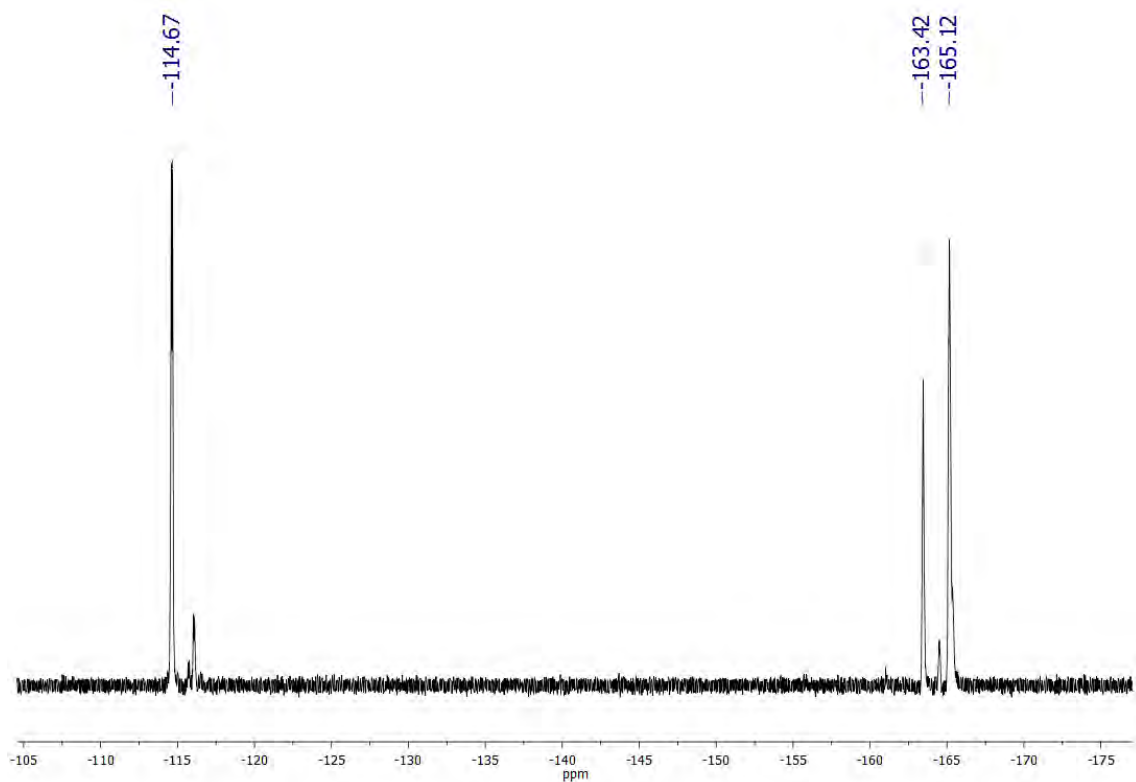
3.13. Síntesis de $[\text{Pb}(\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5))_2(1,10\text{-phen})_2]$ (**36**).

A una suspensión de PbCl_2 (0.332 mmol, 0.15 g) en 30 ml de MeOH se adiciona $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (0.166 nmol, 0.046 g) y 1,10-fenantrolina (0.332 mmol, 0.06 g). Instantáneamente la mezcla de reacción toma un color amarillo. Tras dos horas en agitación, se evapora la mayor parte de disolvente hasta un volumen mínimo. La posterior adición de 5 ml de *n*-hexano conduce a la precipitación del producto como un sólido naranja.

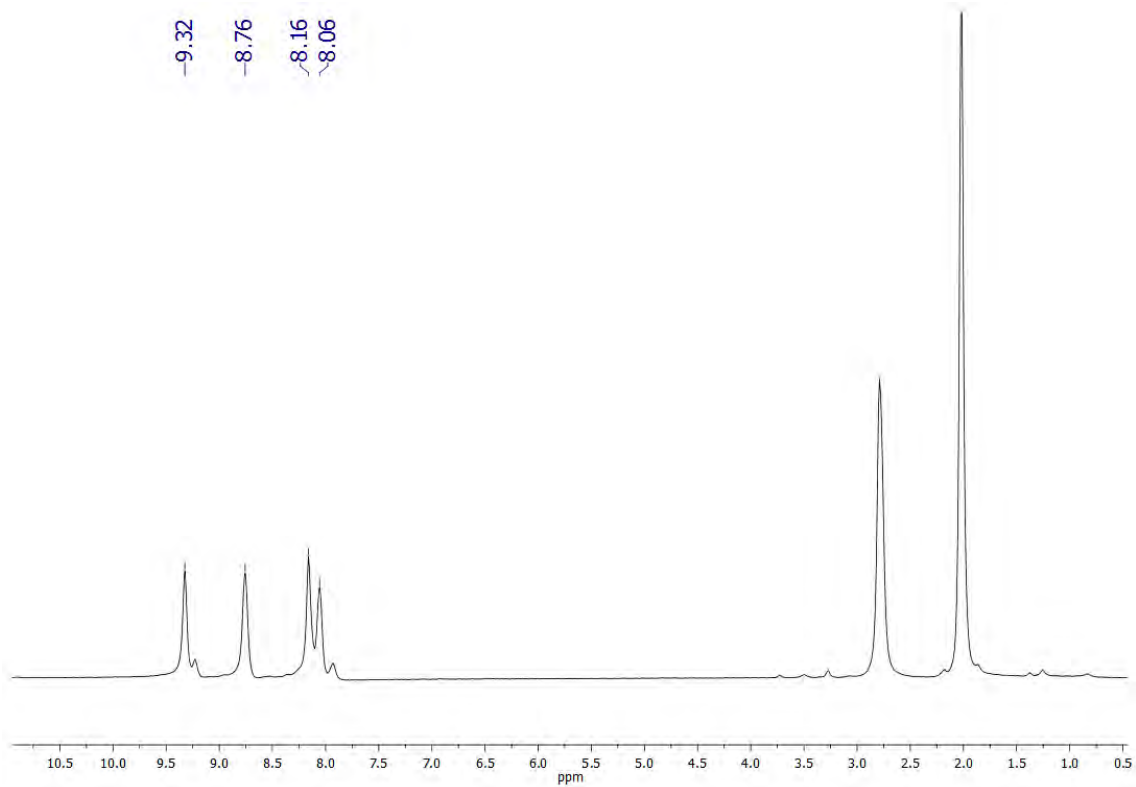
Rendimiento: 35%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_4\text{Pb}$: C 31.64%, H 1.18%, N 4.1%.
Obtenidos: C 32.05%, H 1.37%, N 4.83%.

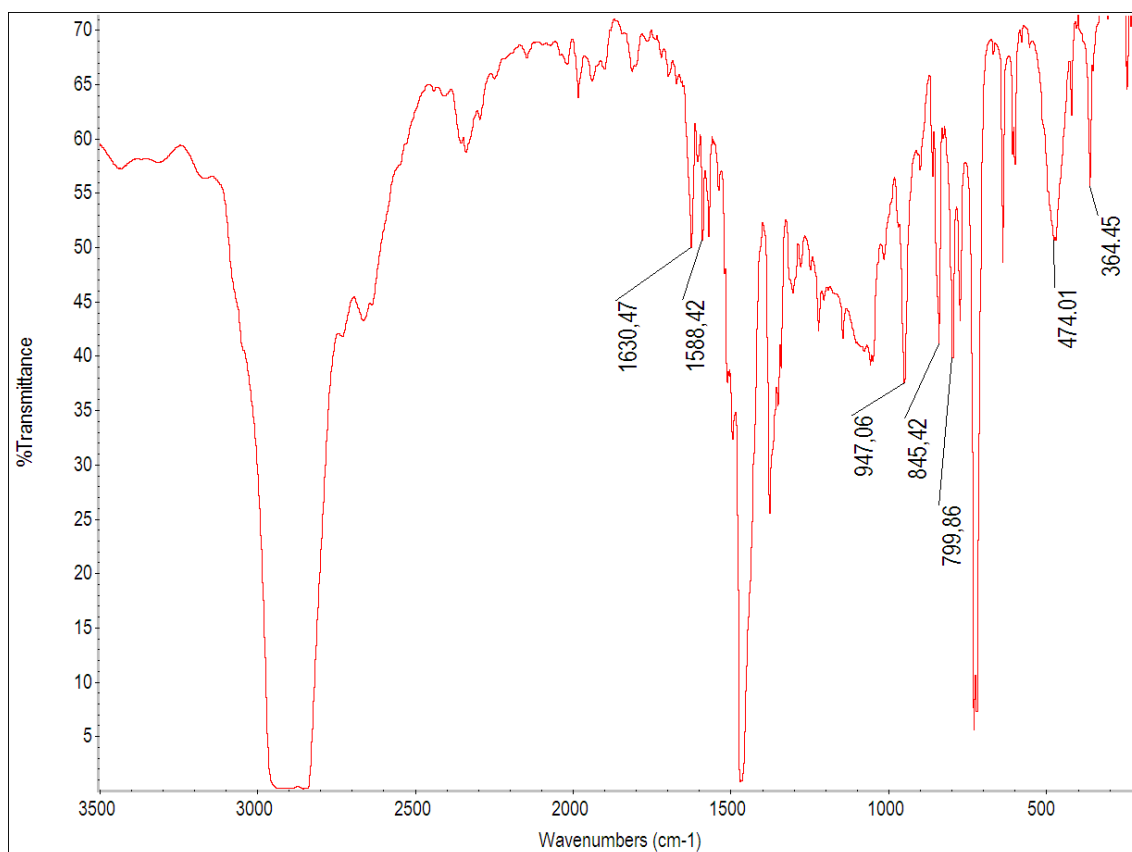
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 423 $[\text{PbCl}(1,10\text{-phen})]^+$ (100); (-) m/z (%): 531 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (100).



Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **36** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **36** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.



Espectro de IR del derivado **36** en Nujol.

3.14. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{R})_2(2\text{-Spy})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**37**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**38**), C_6Cl_5^- (**39**)) ($2\text{-Spy} = 2\text{-C}_5\text{H}_4\text{NS}$).

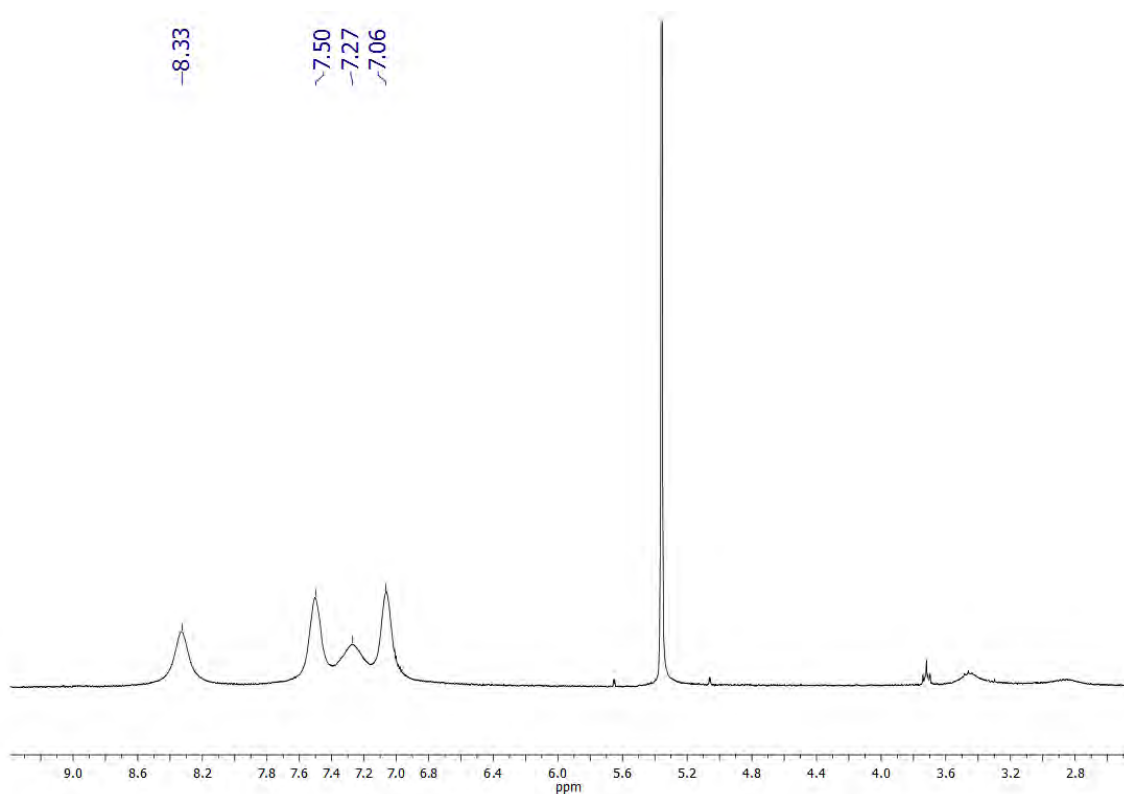
A una suspensión de $\text{Pb}(\text{Spy})_2$ (0.117 mmol, 0.05 g) en 30 ml de CH_2Cl_2 en atmósfera inerte y a temperatura ambiente, se adicionan 0.234 de $[\text{AuR}(\text{tth})]$ (0.106 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5^-$ (**37**); 0.114 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**38**); 0.125 g, $\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5^-$ (**39**)). Instantáneamente la mezcla de reacción toma un color amarillo. Tras seis horas en agitación, se abre al aire y se evapora la mayor parte de disolvente hasta un volumen mínimo. La posterior adición de 5 ml de *n*-hexano conduce a la precipitación de los productos como sólidos de color amarillo (**37**), naranja (**38**) y rojo (**39**).

[Au₂Pb(C₆F₅)₂(2-Spy)₂] (37)

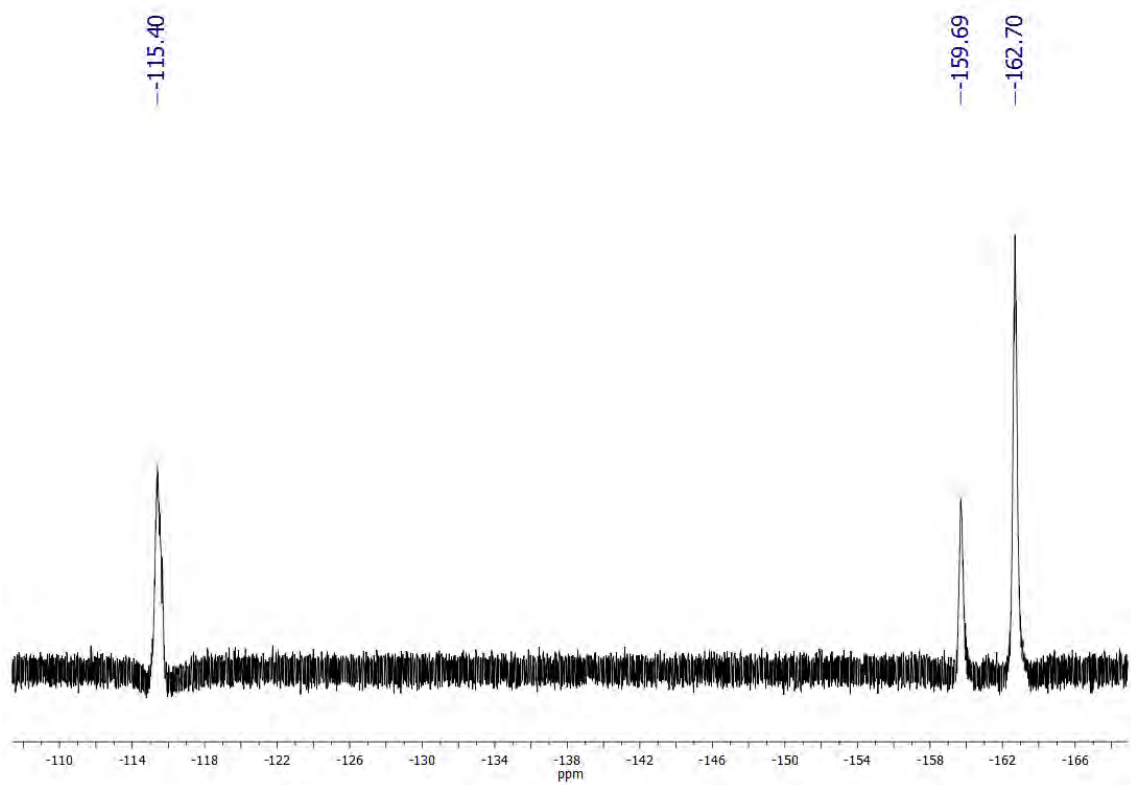
Rendimiento: 60%.

Análisis elemental: calculados para C₂₂H₈Au₂F₁₀N₂PbS₂: C 22.86%, H 0.69%, N 2.42%, S 5.55%. Obtenidos: C 22.13%, H 0.88%, N 2.98%, S 6.08%.

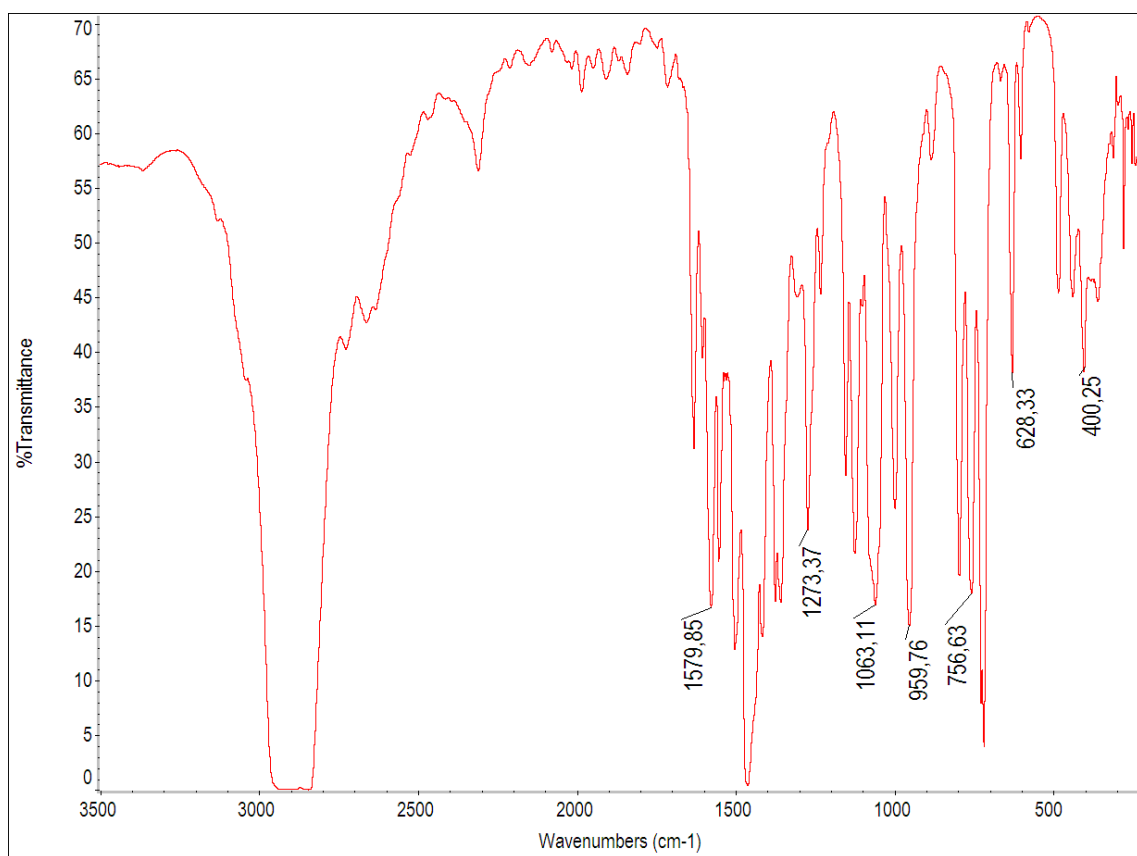
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 625 [AuPb(Spy)₂]⁺ (100), 932 [Au₂Pb(Spy)₃]⁺ (100), 989 [Au₂Pb(C₆F₅)(Spy)₂]⁺ (10); (-) m/z (%): 531 [Au(C₆F₅)₂]⁻ (100).



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **37** en CD₂Cl₂.



Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **37** en CD_2Cl_2 .



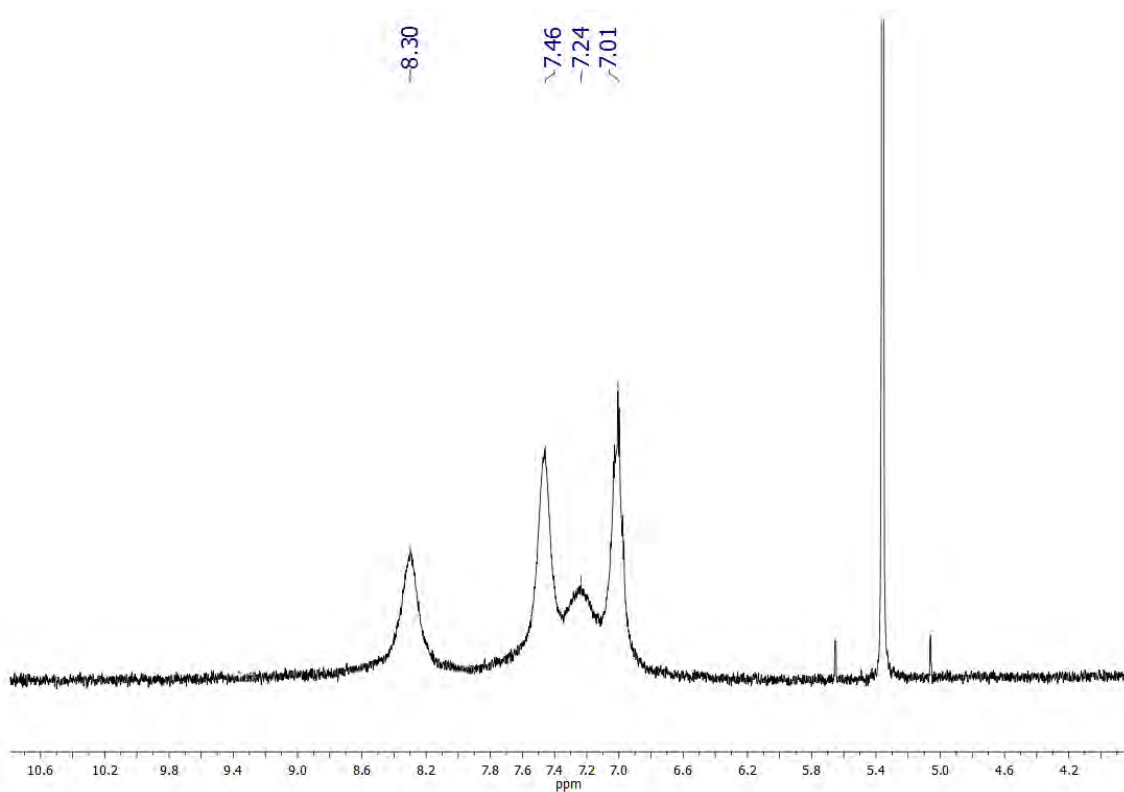
Espectro de IR del derivado **37** en Nujol.

[Au₂Pb(C₆Cl₂F₃)₂(2-Spy)₂] (38)

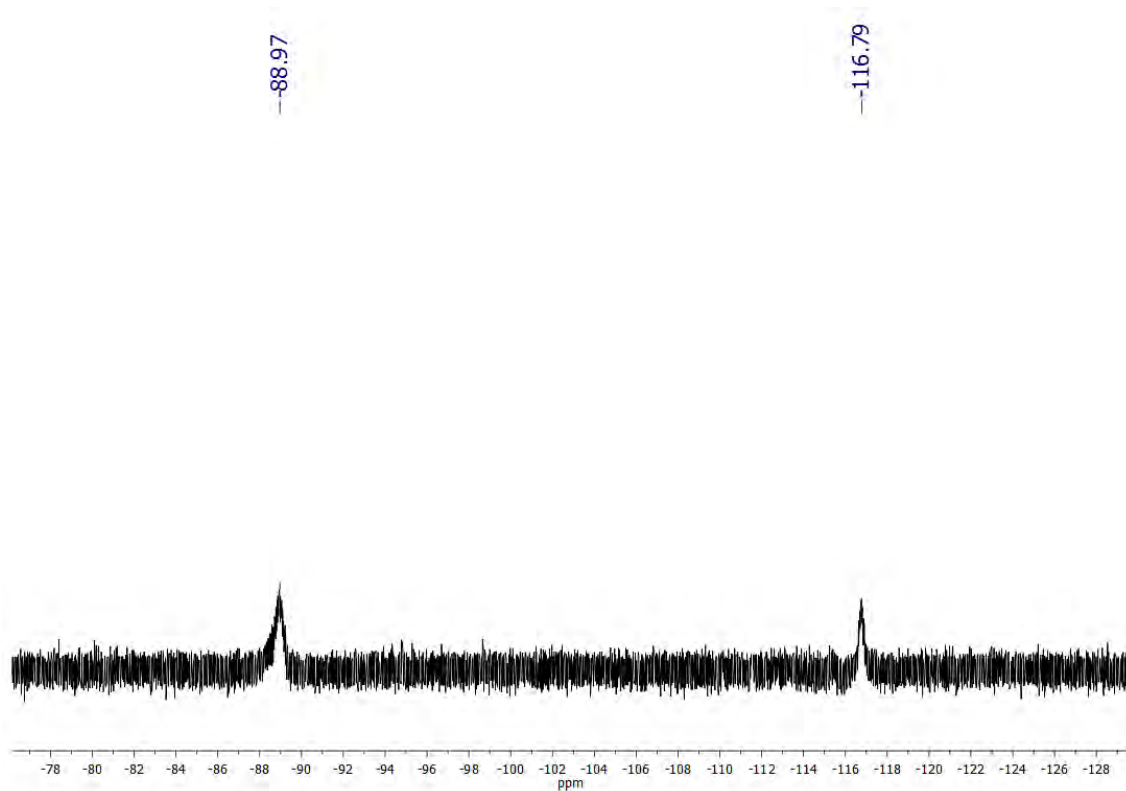
Rendimiento: 57%.

Análisis elemental: calculados para C₂₂H₈Au₂Cl₄F₆N₂PbS₂: C 21.63%, H 0.66%, N 2.29%, S 5.25%. Obtenidos: C 21.09%, H 0.84%, N 2.69%, S 6.23%.

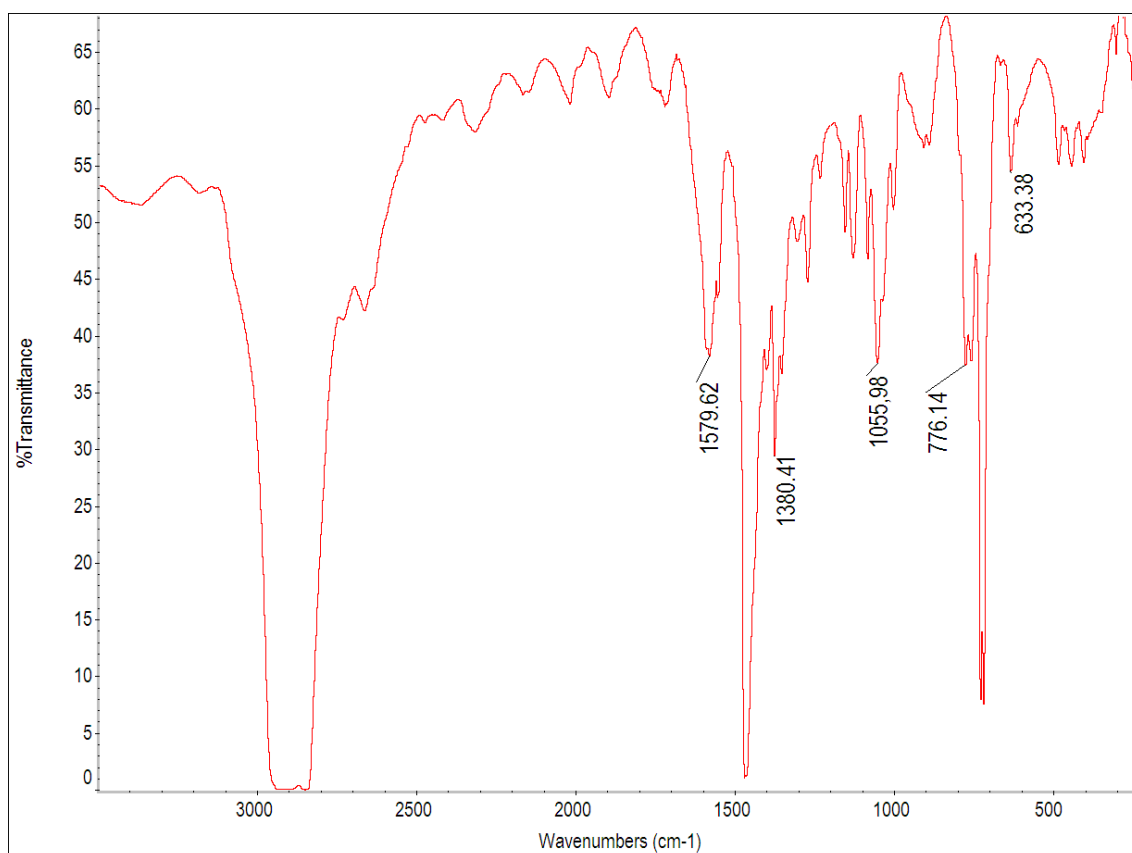
Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 625 [AuPb(Spy)₂]⁺ (100), 932 [Au₂Pb(Spy)₃]⁺ (100), 1020 [Au₂Pb(C₆Cl₂F₃)(Spy)₂]⁺ (7); (-) m/z (%): 596 [Au(C₆Cl₂F₃)₂]⁻ (100).



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **38** en CD₂Cl₂.



Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto **38** en CD_2Cl_2 .



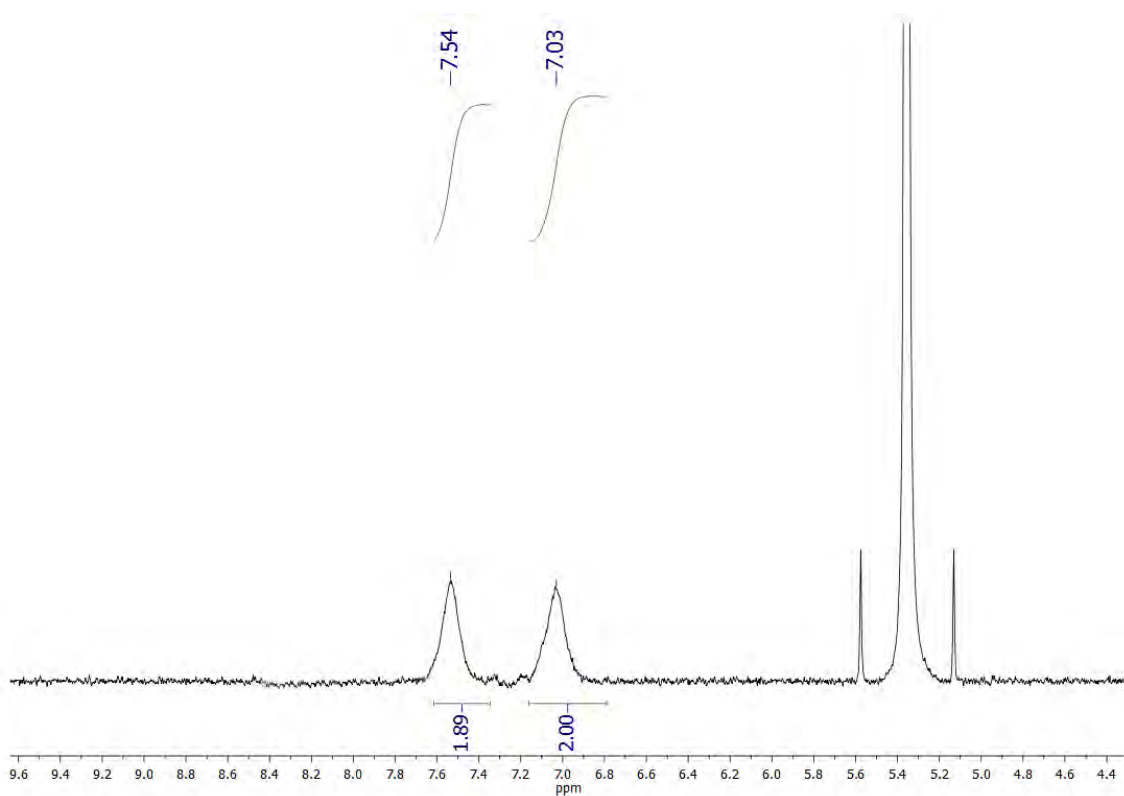
Espectro de IR del derivado **38** en Nujol.

[Au₂Pb(C₆Cl₅)₂(2-Spy)₂] (39)

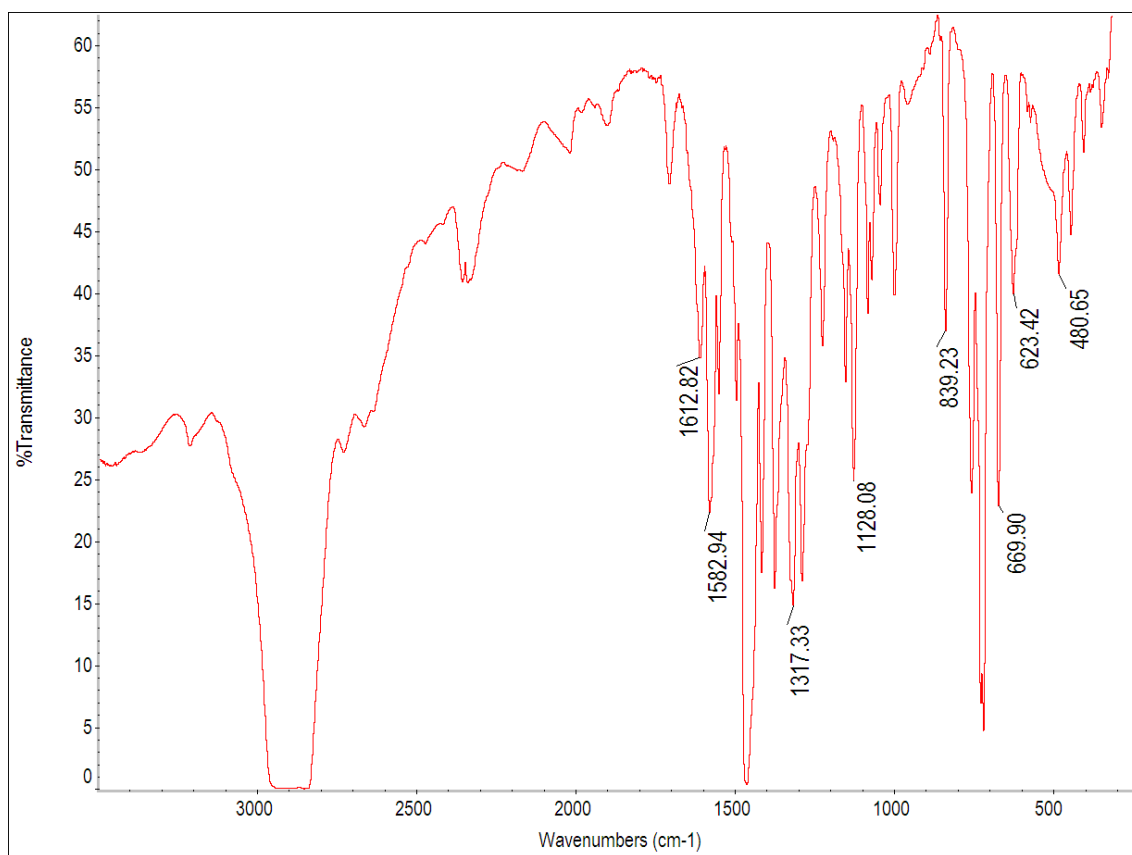
Rendimiento: 65%.

Análisis elemental: calculados para C₂₂H₈Au₂Cl₁₀N₂PbS₂: C 20.02%, H 0.61%, N 2.12%, S 4.86%. Obtenidos: C 20.16%, H 0.86%, N 2.53%, S 5.2%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 625 [AuPb(Spy)₂]⁺ (100), 932 [Au₂Pb(Spy)₃]⁺ (100); (-) m/z (%): 694 [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ (100).



Espectro de RMN de ¹H del compuesto **39** en CD₂Cl₂.



Espectro de IR del derivado **39** en Nujol.

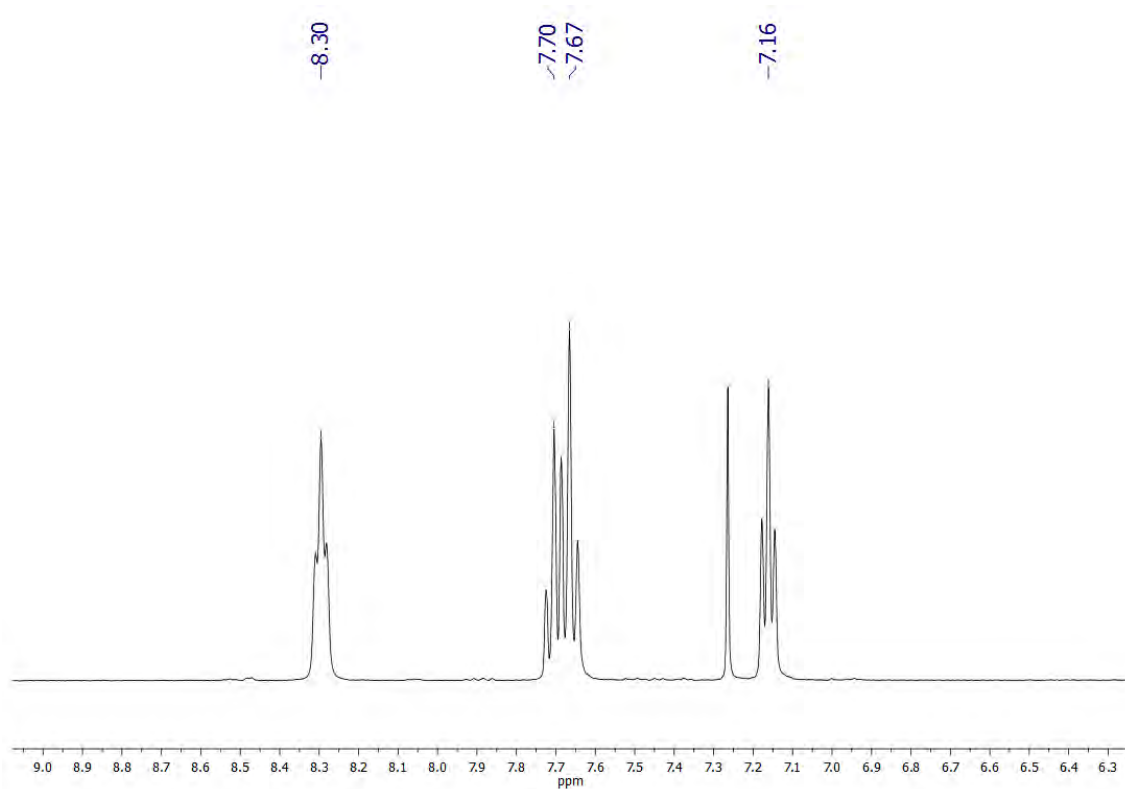
3.15. Síntesis de $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{2-Spy})_4]$ (40).

Sobre una disolución amarilla de 2-mercaptopiridina (2.7 mmol, 0.3 g) en diclorometano a temperatura ambiente y en atmósfera inerte se adiciona metóxido de sodio en exceso y se deja 30 minutos en agitación hasta que la disolución es transparente. A continuación, se añade $[\text{AuCl}(\text{tth})]$ (2.7 mmol, 0.865 g) e instantáneamente se observa la aparición de un precipitado blanco (NaCl). Después de una hora en agitación, se elimina el precipitado por filtración y a la disolución obtenida se añade insitu $\text{Pb}(\text{Spy})_2$ (1.35 mmol, 0.574 g). Se elimina la mayor parte del disolvente por evaporación, después de cuatro horas en agitación, y se precipita el producto por adición de *n*-hexano obteniendo un sólido de color amarillo.

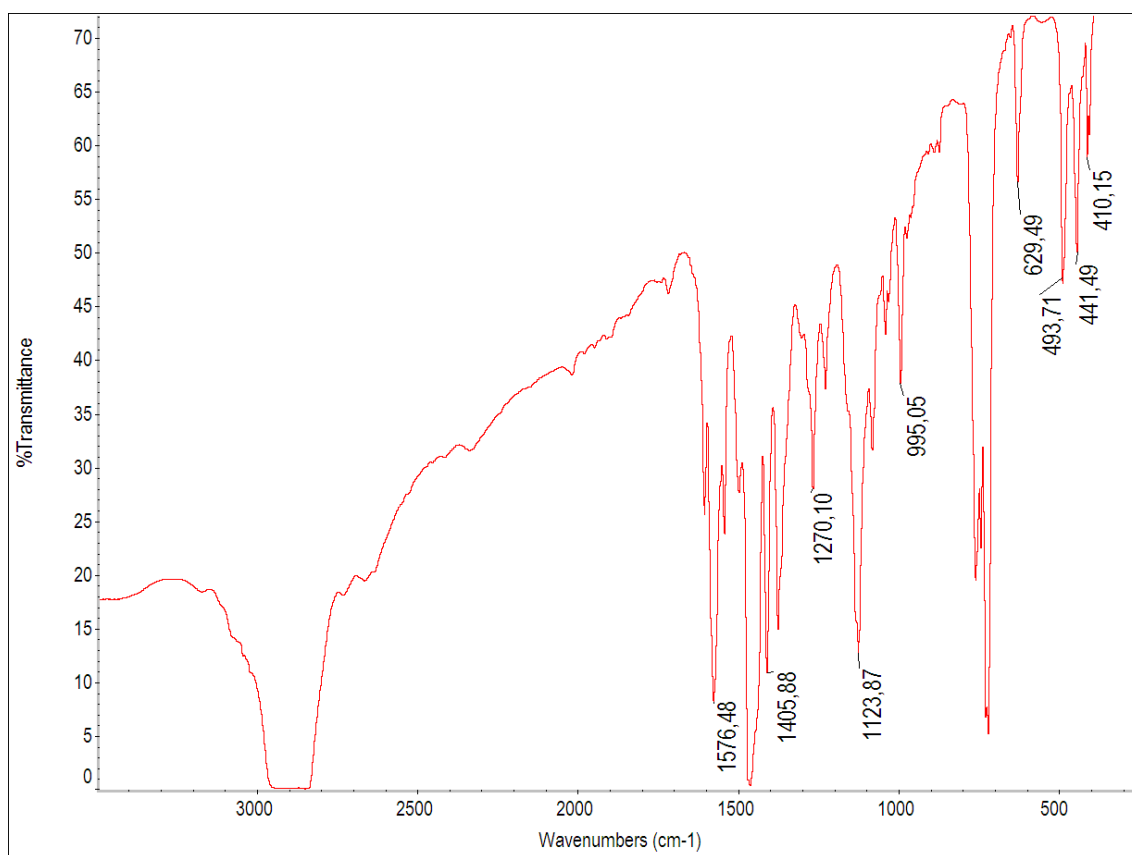
Rendimiento: 36%.

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Au}_2\text{N}_4\text{PbS}_4$: C 23.06%, H 1.55%, N 5.38%, S 12.31%. Obtenidos: C 23.54%, H 1.86%, N 5.49%, S 12.92%.

Espectrometría de masas: MALDI-TOF (DIT): (+) m/z (%): 625 $[\text{AuPb}(\text{Spy})_2]^+$ (40), 932 $[\text{Au}_2\text{Pb}(\text{Spy})_3]^+$ (100); 1053 $[\text{AuPb}_2(\text{Spy})_4]^+$ (47), 1239 $[\text{Au}_3\text{Pb}(\text{Spy})_4]^+$ (80); (-) m/z (%): 724 $[\text{Au}_2(\text{Spy})_3]^-$ (100).



Espectro de RMN de ^1H del compuesto **40** en CDCl_3 .



Espectro de IR del derivado **40** en Nujol.

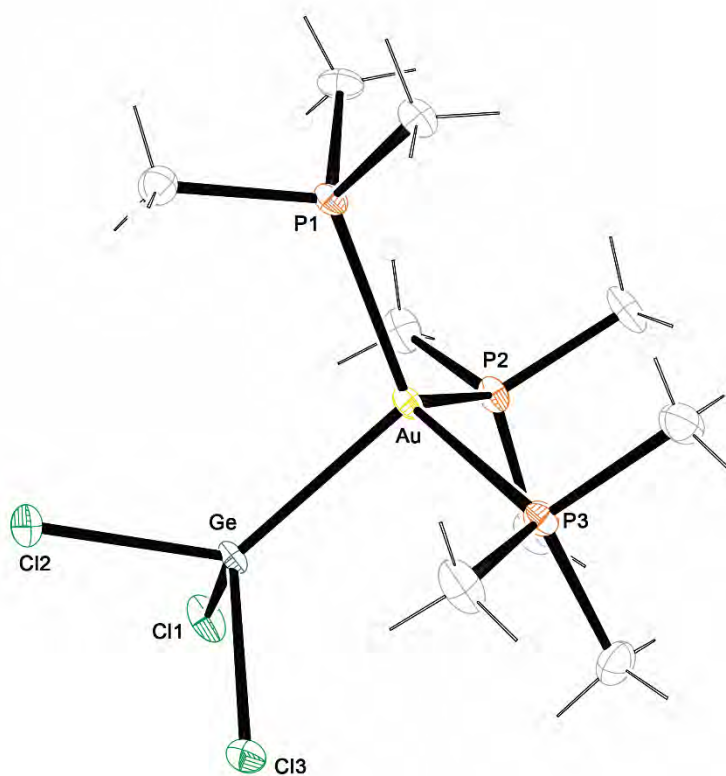
4. TABLAS DE DATOS CRISTALOGRAFICOS.

Datos estructurales del complejo 1.

Compuesto	1
Fórmula química	C ₉ H ₂₇ Au Cl ₃ Ge P ₃
Masa molecular	604.12
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21/n
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.1298(3) Å α = 90°.
	b = 15.4481(7) Å β = 91.173(2)°.
	c = 14.8181(7) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	2089.48(15)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.920
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	9.048
F(000)	1152
Tamaño del cristal / mm	0.3 x 0.12 x 0.1
Rango θ (2θ máx/°)	1.90 to 25.68°.
Rangos de los índices	0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones totales	3947
Reflexiones únicas	3947 [R(int) = 0.0000]
Completado a θ = 25.68°	99.5 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	3947 / 0 / 154
Goof ^a	1.131
R _{int} ^a	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1490
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1518
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	6.358 and -2.371

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 1			
Au(1)-P(2)	2.363(3)	Ge(1)-Cl(3)	2.252(4)
Au(1)-P(1)	2.376(3)	Ge(1)-Cl(1)	2.264(4)
Au(1)-P(3)	2.385(3)	Ge(1)-Cl(2)	2.273(4)
Au(1)-Ge(1)	2.5170(14)		
P(2)-Au(1)-P(1)	116.04(12)	Cl(3)-Ge(1)-Cl(1)	95.72(14)
P(2)-Au(1)-P(3)	111.65(12)	Cl(3)-Ge(1)-Cl(2)	97.65(14)
P(1)-Au(1)-P(3)	113.48(12)	Cl(1)-Ge(1)-Cl(2)	96.73(14)
P(2)-Au(1)-Ge(1)	111.51(9)	Cl(3)-Ge(1)-Au(1)	124.59(11)
P(1)-Au(1)-Ge(1)	100.29(9)	Cl(1)-Ge(1)-Au(1)	117.84(11)
P(3)-Au(1)-Ge(1)	102.40(9)	Cl(2)-Ge(1)-Au(1)	118.51(10)

Estructura cristalina del compuesto 1.

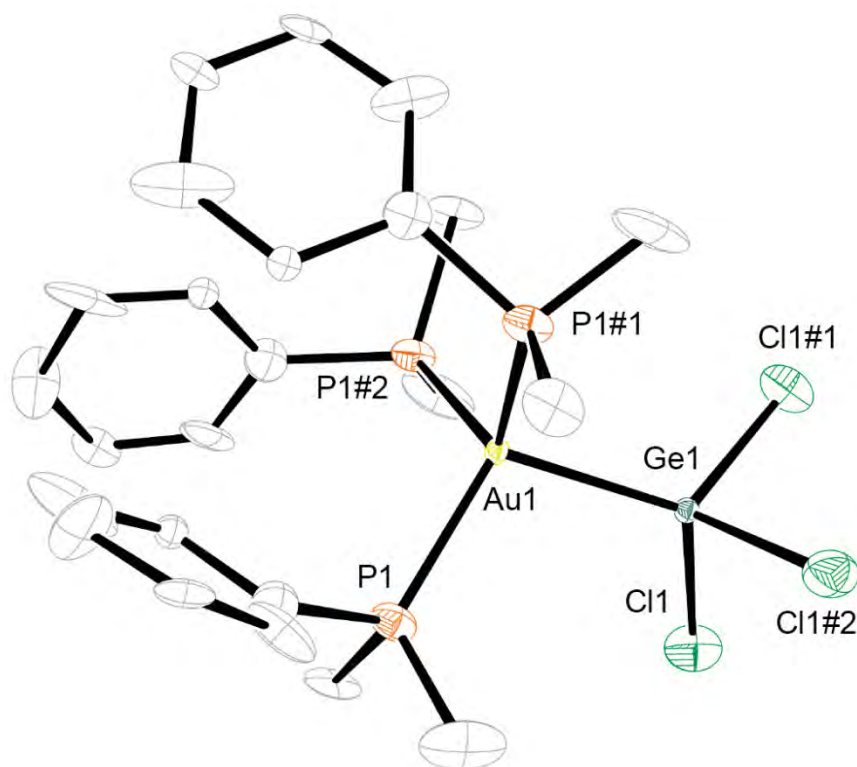


Datos estructurales del complejo 2.

Compuesto	2
Fórmula química	C ₂₄ H ₃₃ Au Cl ₃ Ge ₁ P ₃
Masa molecular	790.32
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo espacial	P 3
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 14.7754(4) Å α = 90°.
	b = 14.7754(4) Å β = 90°.
	c = 11.8316(3) Å γ = 120°.
Volumen / Å ³	2236.93(10)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.347
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	8.843
F(000)	1536
Tamaño del cristal / mm	0.25 x 0.18 x 0.12
Rango θ (2θ máx/°)	10.27 to 28.28°.
Rangos de los índices	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones totales	31301
Reflexiones únicas	7021 [R(int) = 0.1038]
Completado a θ = 28.28°	94.6 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	7021 / 10 / 290
Goof ^a	1.109
R _{int} ^a	R1 = 0.0810, wR2 = 0.1836
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0925, wR2 = 0.1898
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	5.424 and -2.506

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 2			
Au(1)-P(1)	2.364(6)	Ge(1)-Cl(1)	2.250(8)
Au(1)-P(1)#1	2.364(6)	Ge(1)-Cl(1)#1	2.250(8)
Au(1)-P(1)#2	2.364(6)	Ge(1)-Cl(1)#2	2.250(8)
Au(1)-Ge(1)	2.493(3)		
P(1)#1-Au(1)-P(1)	111.91(15)	Cl(3)-Ge(1)-Cl(1)	95.72(14)
P(1)#1-Au(1)-Ge(1)	106.91(17)	Cl(1)-Ge(1)-Au(1)	119.2(2)

Estructura cristalina del compuesto 2.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

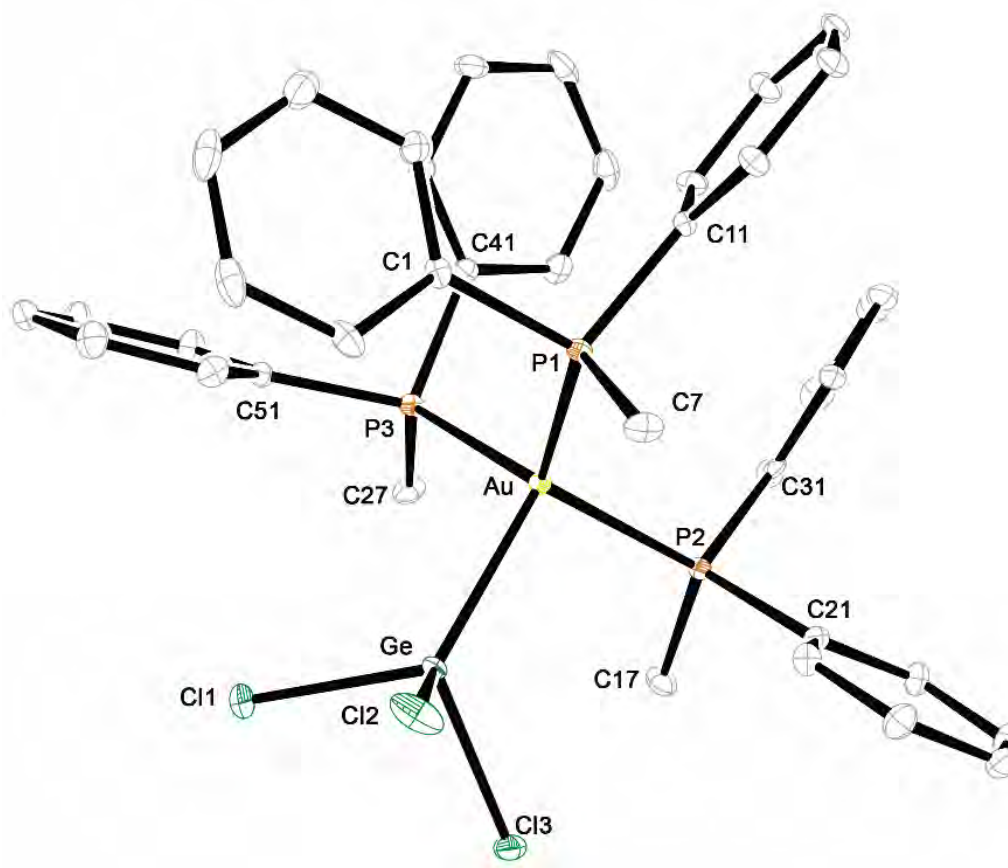
Datos estructurales del complejo 3.

Compuesto	3
Fórmula química	C ₃₉ H ₃₉ Au ₁ Cl ₃ Ge ₁ P ₃
Masa molecular	976.52
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.8060(3) Å α = 90°.
	b = 22.2113(9) Å β = 104.884(2)°.
	c = 18.1259(8) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	3815.4(3)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.700
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	4.992
F(000)	1920
Tamaño del cristal / mm	0.32 x 0.22 x 0.2
Rango θ (2θ máx/°)	5.13 to 29.06°.
Rangos de los índices	-13 ≤ h ≤ 11, -29 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 23
Reflexiones totales	12707
Reflexiones únicas	7569 [R(int) = 0.0421]
Completado a θ = 29.06	90.6 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	7569 / 2 / 425
Goof ^a	1.028
R _{int} ^a	R1 = 0.0242, wR2 = 0.0585
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0592
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	0.947 and -0.963

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 3

Au-Ge	2.5291(5)	Ge-Cl(1)	2.2465(12)
Au-P(1)	2.4101(11)	Ge-Cl(2)	2.2539(12)
Au-P(2)	2.4083(11)	Ge-Cl(3)	2.2459(12)
Au-P(3)	2.3946(11)		
P(3)-Au-P(2)	114.36(4)	Cl(3)-Ge-Cl(1)	97.55(5)
P(3)-Au-P(1)	119.38(4)	Cl(3)-Ge-Cl(2)	98.39(5)
P(2)-Au-P(1)	107.97(4)	Cl(1)-Ge-Cl(2)	96.19(6)
P(3)-Au-Ge	105.78(3)	Cl(3)-Ge-Au	120.12(4)
P(2)-Au-Ge	105.82(3)	Cl(1)-Ge-Au	121.70(4)
P(1)-Au-Ge	101.92(3)	Cl(2)-Ge-Au	117.69(4)

Estructura cristalina del compuesto 3.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

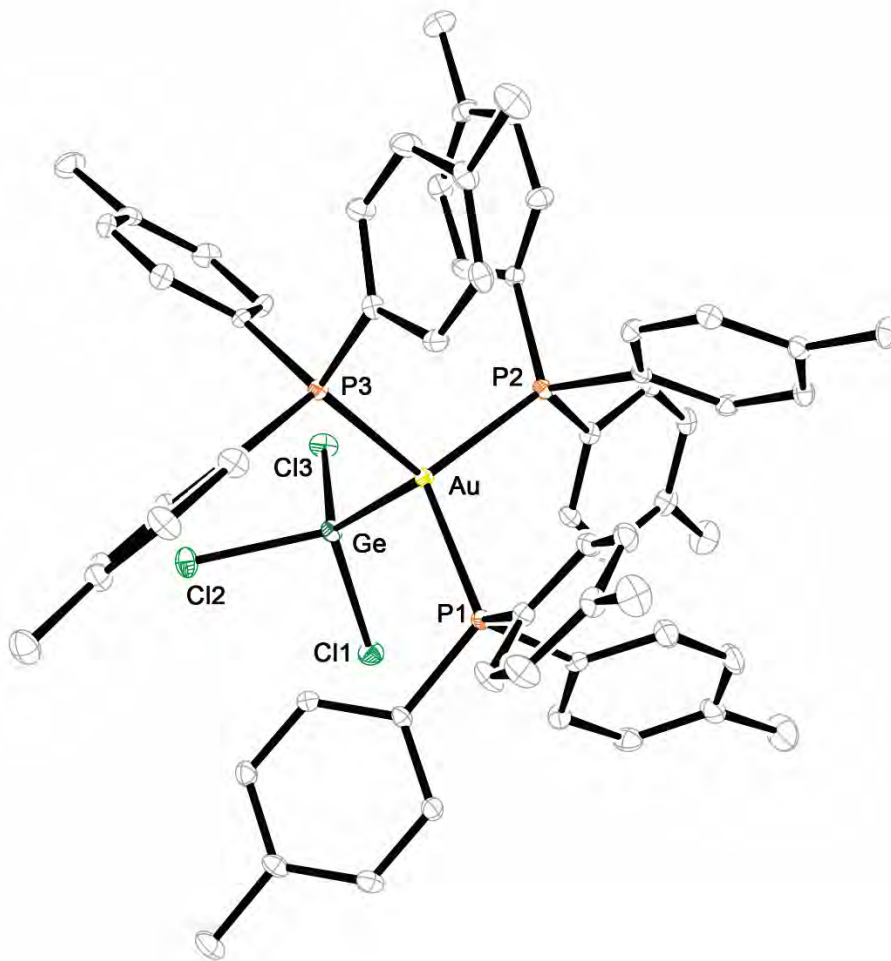
Datos estructurales del complejo 5·3THF.

Compuesto	5·3THF
Fórmula química	C ₇₅ H ₈₇ Au Cl ₃ Ge O ₃ P ₃
Masa molecular	1505.26
Temperatura	193(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclinic
Grupo espacial	P 31
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 22.3677(6) Å α = 90°.
	b = 22.3677(6) Å β = 90°.
	c = 11.9641(2) Å γ = 120°.
Volumen / Å ³	5183.9(2)
Z	3
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.447
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	2.787
F(000)	2304
Tamaño del cristal / mm	0.23 x 0.2 x 0.12
Rango θ (2θ máx/°)	5.10 to 29.49°.
Rangos de los índices	-30 ≤ h ≤ 30, -30 ≤ k ≤ 30, -16 ≤ l ≤ 16
Reflexiones totales	87131
Reflexiones únicas	18859 [R(int) = 0.0956]
Completado a θ = 27.49	99.2 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	18859 / 1 / 776
Goof ^a	1.026
R _{int} ^a	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0787
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0630, wR2 = 0.0859
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	0.773 and -0.696

Distancias [\AA] y Ángulos [$^\circ$] seleccionados del compuesto 5·3THF

Au-P(1)	2.4047(11)	Ge-Cl(1)	2.2511(13)
Au-P(3)	2.4136(11)	Ge-Cl(3)	2.2540(12)
Au-P(2)	2.4228(11)	Ge-Cl(2)	2.2580(13)
Au-Ge	2.5784(5)		
P(1)-Au-P(3)	116.56(4)	Cl(1)-Ge-Cl(3)	98.45(5)
P(1)-Au-P(2)	113.73(4)	Cl(1)-Ge-Cl(2)	97.02(5)
P(3)-Au-P(2)	111.58(4)	Cl(3)-Ge-Cl(2)	96.48(5)
P(1)-Au-Ge	105.22(3)	Cl(1)-Ge-Au	118.96(4)
P(3)-Au-Ge	102.73(3)	Cl(3)-Ge-Au	118.81(4)
P(2)-Au-Ge	105.51(3)	Cl(2)-Ge-Au	121.93(4)

Estructura cristalina del compuesto 5.



Los átomos de hidrógeno y las moléculas de tetrahidrofurano se han omitido por claridad.

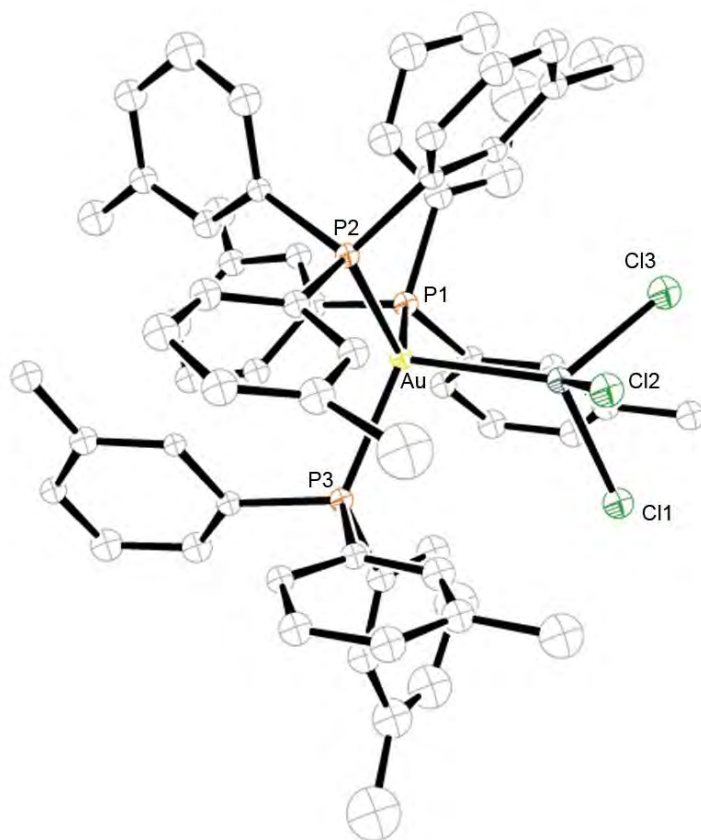
Datos estructurales del complejo 6.

Compuesto	6
Fórmula química	C63 H63 Au1 Cl3 Ge1 P3
Masa molecular	1165.28
Temperatura	193(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 11.8471(5) Å α = 90°.
	b = 24.6889(6) Å β = 117.7240(10)°.
	c = 12.6575(5) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	3286.2(2)
Z	2
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.322
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	2.997
F(000)	1250
Tamaño del cristal / mm	0.35 x 0.22 x 0.15
Rango θ (2θ máx/°)	1.65 to 28.28°.
Rangos de los índices	-15 ≤ h ≤ 14, -32 ≤ k ≤ 27, -16 ≤ l ≤ 12
Reflexiones totales	23538
Reflexiones únicas	14523 [R(int) = 0.0436]
Completado a θ = 28.28	99.5 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	14523 / 14 / 666
Goof ^a	1.501
R _{int} ^a	R1 = 0.0954, wR2 = 0.2758
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.1264, wR2 = 0.3327
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	9.089 and -5.362

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 6

Au-P(1)	2.426(3)	Ge-Cl(1)	2.251(4)
Au-P(3)	2.419(3)	Ge-Cl(3)	2.263(4)
Au-P(2)	2.428(4)	Ge-Cl(2)	2.264(4)
Au-Ge	2.5783(14)		
P(1)-Au-P(3)	112.29(11)	Cl(1)-Ge-Cl(3)	97.04(17)
P(1)-Au-P(2)	117.10(12)	Cl(1)-Ge-Cl(2)	97.68(17)
P(3)-Au-P(2)	113.80(13)	Cl(3)-Ge-Cl(2)	96.69(17)
P(1)-Au-Ge	102.49(9)	Cl(1)-Ge-Au	121.69(12)
P(3)-Au-Ge	102.79(9)	Cl(3)-Ge-Au	122.89(13)
P(2)-Au-Ge	106.44(9)	Cl(2)-Ge-Au	115.36(13)

Estructura cristalina del compuesto 6.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

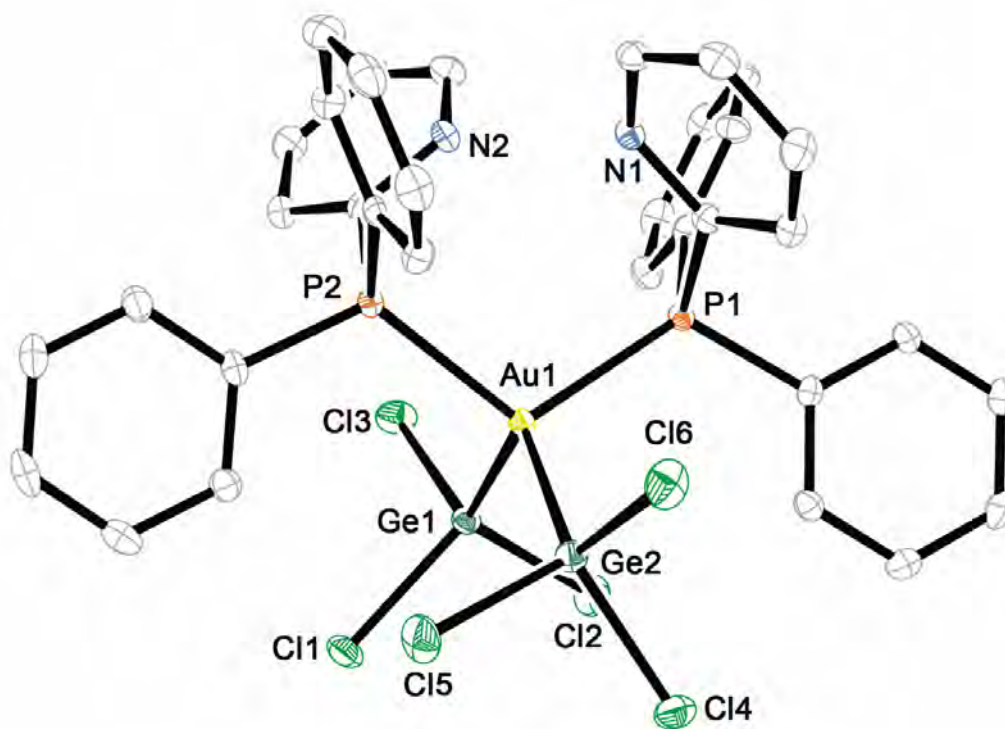
Datos estructurales del complejo **8**·THF.

Compuesto	8 ·THF
Fórmula química	C ₃₈ H ₃₇ Au ₁ Cl ₆ Ge ₂ N ₂ O P ₂
Masa molecular	1154.48
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 14.8807(3) Å α = 90°.
	b = 14.7247(4) Å β = 99.2380(10)°.
	c = 19.5785(4) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	4234.28(17)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.811
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	5.354
F(000)	2248
Tamaño del cristal / mm	0.27 x 0.25 x 0.17
Rango θ (2θ máx/°)	2.11 to 27.49°.
Rangos de los índices	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 25
Reflexiones totales	67075
Reflexiones únicas	9700 [R(int) = 0.077]
Completado a θ = 27.49	99.8 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	9700 / 0 / 582
Goof ^a	0.976
R _{int} ^a	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0527
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0519, wR2 = 0.0581
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	0.697 and -0.961

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 8

Au(1)-P(1)	2.3906(9)	Ge(1)-Cl(3)	2.2167(11)
Au(1)-P(2)	2.3952(9)	Ge(1)-Cl(1)	2.2261(10)
Au(1)-Ge(1)	2.4755(4)	Ge(1)-Cl(2)	2.2325(11)
Au(1)-Ge(2)	2.4770(4)	N(2)-H(2)	0.8600(4)
P(1)-Au(1)-P(2)	110.23(3)	P(1)-Au(1)-Ge(2)	106.26(2)
P(1)-Au(1)-Ge(1)	112.12(2)	P(2)-Au(1)-Ge(2)	108.02(2)
P(2)-Au(1)-Ge(1)	108.64(2)	Ge(1)-Au(1)-Ge(2)	111.488(13)

Estructura cristalina del compuesto 8.



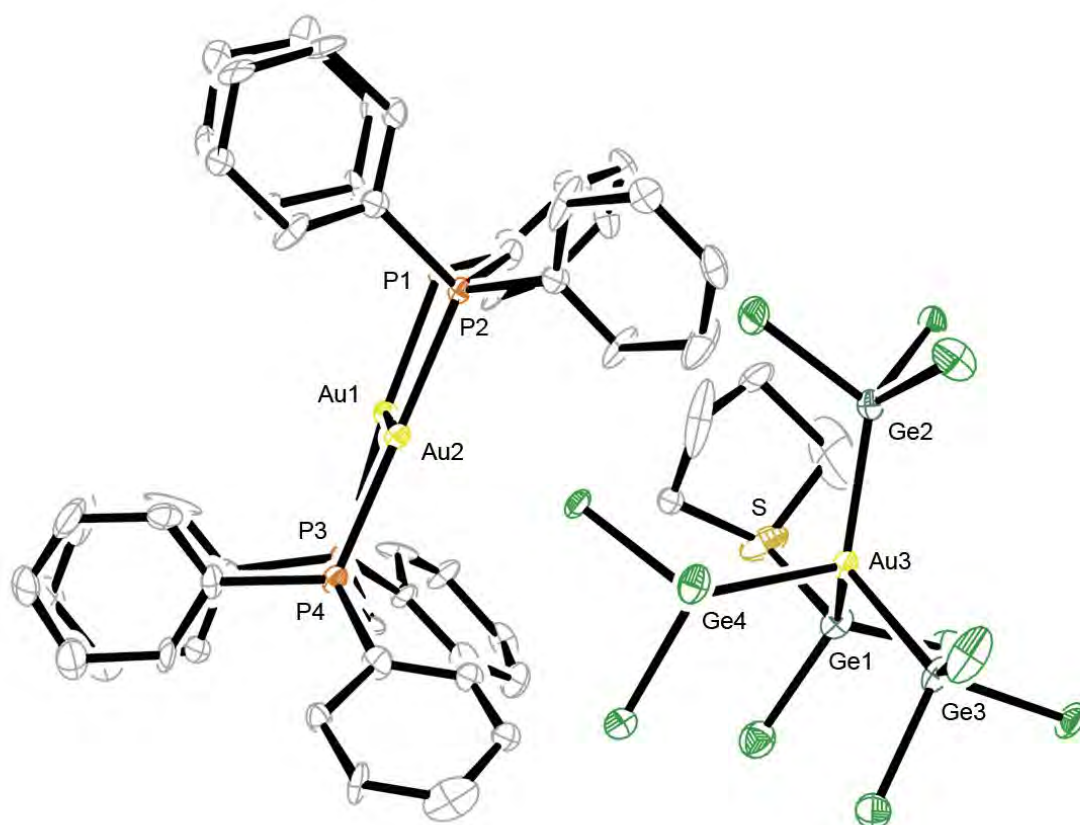
Los átomos de hidrógeno y la molécula de THF se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo **9**·CH₂Cl₂.

Compuesto	9
Fórmula química	C ₅₄ H ₅₂ Au ₃ Cl ₁₁ Ge ₄ P ₄ S ₁
Masa molecular	2127.5
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 11.5903(2) Å α = 90°.
	b = 44.5227(8) Å β = 100.1510(10)°.
	c = 15.3767(2) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	7810.7(2) Å ³
Z	2
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.782
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	7.645
F(000)	3900
Tamaño del cristal / mm	0.3 x 0.25 x 0.1
Rango θ (2θ máx/°)	1.35 to 27.47°.
Rangos de los índices	-15 ≤ h ≤ 14, -57 ≤ k ≤ 57, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexiones totales	87700
Reflexiones únicas	32588 [R(int) = 0.0753]
Completado a θ = 28.28	96.0 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	32588 / 1 / 1358
Goof ^a	1.062
R _{int} ^a	R1 = 0.0842, wR2 = 0.2119
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.1139, wR2 = 0.2306
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	4.756 and -4.109

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 9			
Au(1)-Au(2)	2.9932(10)	Ge(1)-S	2.384(8)
Au(3)-Ge(1)	2.450(3)	Au(1)-P(1)	2.320(6)
Au(3)-Ge(2)	2.490(2)	Au(1)-P(3)	2.322(7)
Au(3)-Ge(3)	2.454(3)	Au(2)-P(2)	2.295(6)
Au(3)-Ge(4)	2.460(3)	Au(2)-P(4)	2.299(6)
P(1)-Au(1)-P(3)	178.83(19)	Ge(1)-Au(3)-Ge(2)	118.46(10)
P(2)-Au(2)-P(4)	172.8(2)	Ge(3)-Au(3)-Ge(4)	105.82(9)

Estructura cristalina del compuesto 9.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

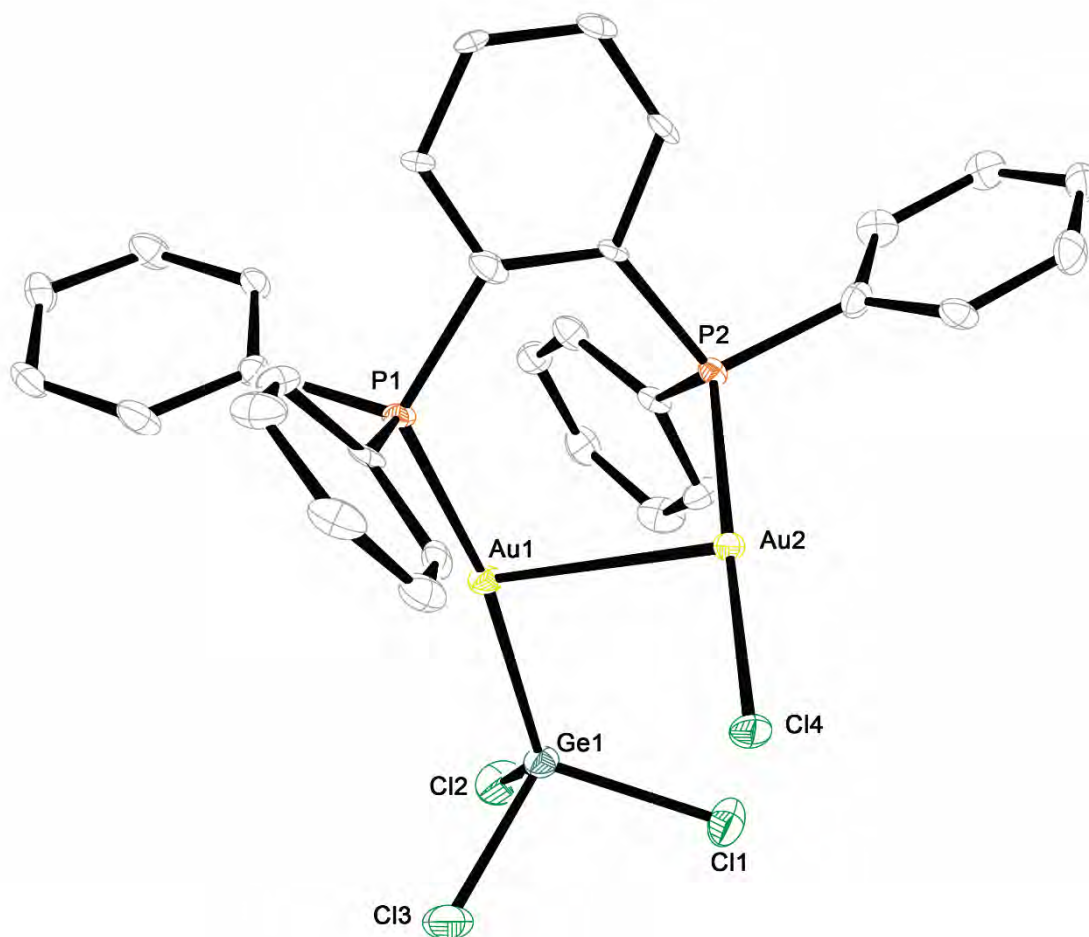
Datos estructurales del complejo $11 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Compuesto	$11 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Fórmula química	$\text{C}_{31} \text{H}_{26} \text{Au}_2 \text{Cl}_6 \text{Ge} \text{P}_2$
Masa molecular	1139.68
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Orthorhombic
Grupo espacial	P 21 21 21
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.7626(3) Å $\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.9570(5) Å $\beta = 90^\circ$.
	c = 29.3339(12) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen / Å ³	3424.2(2)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.211
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	10.004
F(000)	2136
Tamaño del cristal / mm	0.3 x 0.12 x 0.05
Rango θ (2θ máx/°)	5.16 to 28.28°.
Rangos de los índices	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 10, -39 ≤ l ≤ 35
Reflexiones totales	21470
Reflexiones únicas	8307 [R(int) = 0.0702]
Completado a $\theta = 28.28$	98.6 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	8307 / 0 / 380
Goof ^a	1.092
R _{int} ^a	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1422
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0752, wR2 = 0.1509
ρ_e residual máxima/ e.Å ⁻³	3.392 and -3.921

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 11

Au(1)-P(1)	2.312(3)	Au(2)-Cl(4)	2.284(3)
Au(1)-Ge(1)	2.4077(15)	Ge(1)-Cl(2)	2.176(4)
Au(1)-Au(2)	2.9715(7)	Ge(1)-Cl(1)	2.175(4)
Au(2)-P(2)	2.239(3)	Ge(1)-Cl(3)	2.183(5)
P(1)-Au(1)-Ge(1)	169.92(10)	P(2)-Au(2)-Cl(4)	177.58(14)
P(1)-Au(1)-Au(2)	89.90(9)	P(2)-Au(2)-Au(1)	78.99(9)
Ge(1)-Au(1)-Au(2)	96.11(4)	Cl(4)-Au(2)-Au(1)	102.97(10)

Estructura cristalina del compuesto 11.



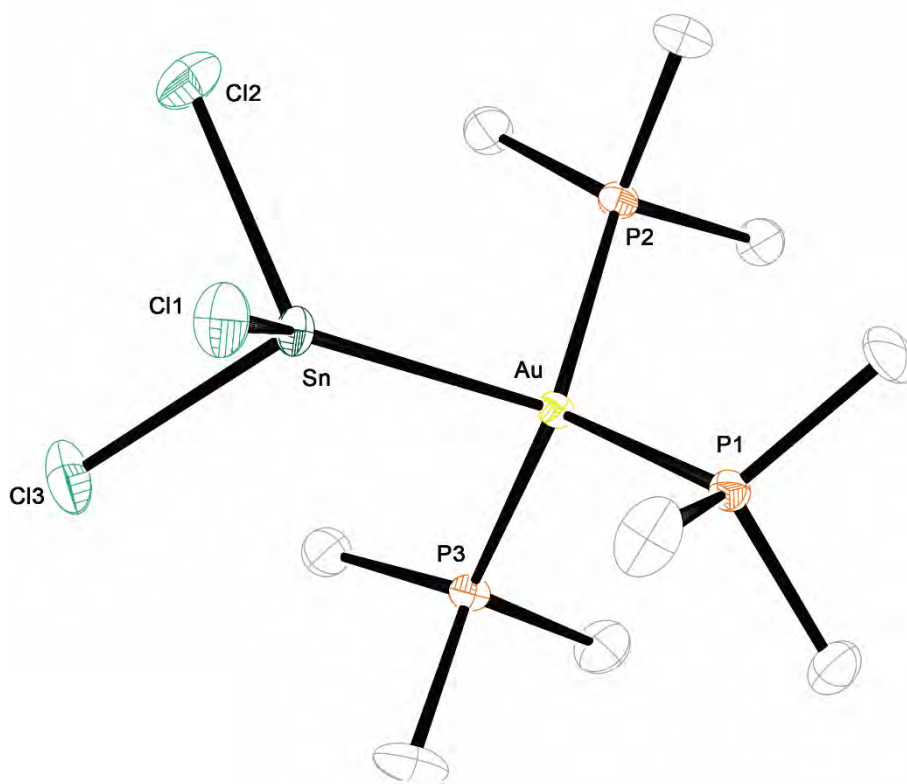
Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo **14**·CH₂Cl₂.

Compuesto	14·CH ₂ Cl ₂
Fórmula química	C ₉ H ₂₇ AuCl ₃ P ₃ Sn·CH ₂ Cl ₂
Masa molecular	735.15
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Orthorhombic
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 16.2169(6) Å α = 90°.
	b = 16.2762(6) Å β = 90°.
	c = 18.6224(5) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	4915.4(3)
Z	8
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.987
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	7.709
F(000)	2784
Tamaño del cristal / mm	0.25 x 0.15 x 0.15
Rango θ (2θ máx/°)	5.13 to 28.28°.
Rangos de los índices	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones totales	51708
Reflexiones únicas	6061 [R(int) = 0.1187]
Completado a θ = 28.28	99.3 %
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	6061 / 0 / 190
Goof ^a	1.029
R _{int} ^a	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1007
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0772, wR2 = 0.1141
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	2.643 and -1.785

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 14·CH ₂ Cl ₂			
Au-P(1)	2.3641(18)	Sn-Cl(2)	2.4452(19)
Au-P(2)	2.3705(16)	Sn-Cl(1)	2.4463(19)
Au-P(3)	2.3713(17)	Sn-Cl(3)	2.4470(19)
Au-Sn	2.7242(5)		
P(1)-Au-P(2)	116.56(6)	Cl(2)-Sn-Cl(1)	95.37(7)
P(1)-Au-P(3)	115.64(6)	Cl(2)-Sn-Cl(3)	96.07(8)
P(2)-Au-P(3)	112.81(6)	Cl(1)-Sn-Cl(3)	94.26(7)
P(1)-Au-Sn	103.08(5)	Cl(2)-Sn-Au	117.58(5)
P(2)-Au-Sn	104.60(4)	Cl(1)-Sn-Au	129.73(5)
P(3)-Au-Sn	101.64(4)	Cl(3)-Sn-Au	116.74(5)

Estructura cristalina del compuesto 14.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo 15.

Compuesto	15
Fórmula química	C ₂₄ H ₃₃ AuCl ₃ P ₃ Sn
Masa molecular	836.42
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R3c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 14.8729(2) Å α = 90°.
	b = 14.8729(2) Å β = 90°.
	c = 120.4081(18) Å γ = 120°.
Volumen / Å ³	23066.3(6)
Z	30
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.806
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	6.005
F(000)	12060
Tamaño del cristal / mm	0.25 x 0.15 x 0.10
Rango θ (2θ máx/°)	5.17 to 29.11°.
Rangos de los índices	-20 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 20, 164 ≤ l ≤ 161
Reflexiones totales	111033
Reflexiones únicas	13328 [R(int) = 0.1010]
Completado a θ = 28.19	99.2 %
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	13328 / 1 / 482
Goof ^a	0.996
R _{int} ^a	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0740
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.1020, wR2 = 0.0894
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.815 and -0.836

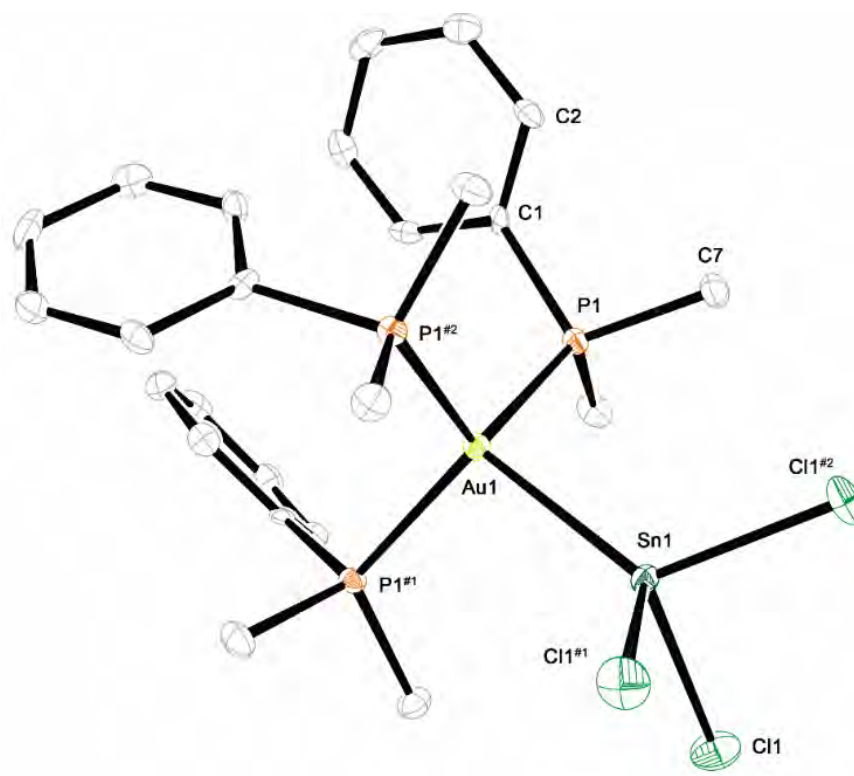
Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 15

Au(1)-Sn(1)	2.6786(8)	Au(4)-P(4)	2.3655(16)
Au(2)-Sn(2)	2.6922(8)	Au(5)-P(5)	2.3679(19)
Au(3)-Sn(3)	2.6907(8)	Sn(1)-Cl(1)	2.411(2)
Au(4)-Sn(4)	2.6763(8)	Sn(2)-Cl(2)	2.415(2)
Au(5)-Sn(5)	2.6768(8)	Sn(3)-Cl(3)	2.417(2)
Au(1)-P(1)	2.3759(17)	Sn(4)-Cl(4)	2.4330(18)
Au(2)-P(2)	2.3719(18)	Sn(5)-Cl(5)	2.4329(19)
Au(3)-P(3)	2.3644(18)		
P(1)-Au(1)-P(1)#1	114.20(3)	Cl(1)#1-Sn(1)-Cl(1)	94.69(8)
P(1)-Au(1)-Sn(1)	104.18(4)	Cl(1)-Sn(1)-Au(1)	121.87(6)
P(2)-Au(2)-P(2)#3	115.04(3)	Cl(2)#3-Sn(2)-Cl(2)	94.53(8)
P(2)-Au(2)-Sn(2)	103.07(5)	Cl(2)-Sn(2)-Au(2)	121.99(6)
P(3)-Au(3)-P(3)#3	114.27(3)	Cl(3)#3-Sn(3)-Cl(3)	94.82(7)
P(3)-Au(3)-Sn(3)	104.09(4)	Cl(3)-Sn(3)-Au(3)	121.77(6)
P(4)#5-Au(4)-P(4)	114.14(3)	Cl(4)#5-Sn(4)-Cl(4)	96.32(6)
P(4)-Au(4)-Sn(4)	104.26(4)	Cl(4)-Sn(4)-Au(4)	120.66(5)
P(5)#5-Au(5)-P(5)	114.86(3)	Cl(5)#5-Sn(5)-Cl(5)	96.95(6)
P(5)-Au(5)-Sn(5)	103.32(5)	Cl(5)-Sn(5)-Au(5)	120.18(5)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -y+1,x-y+1,z #3 -x+y,-x,z #5 -x+y+1,x+1,z

Estructura cristalina del compuesto 15.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

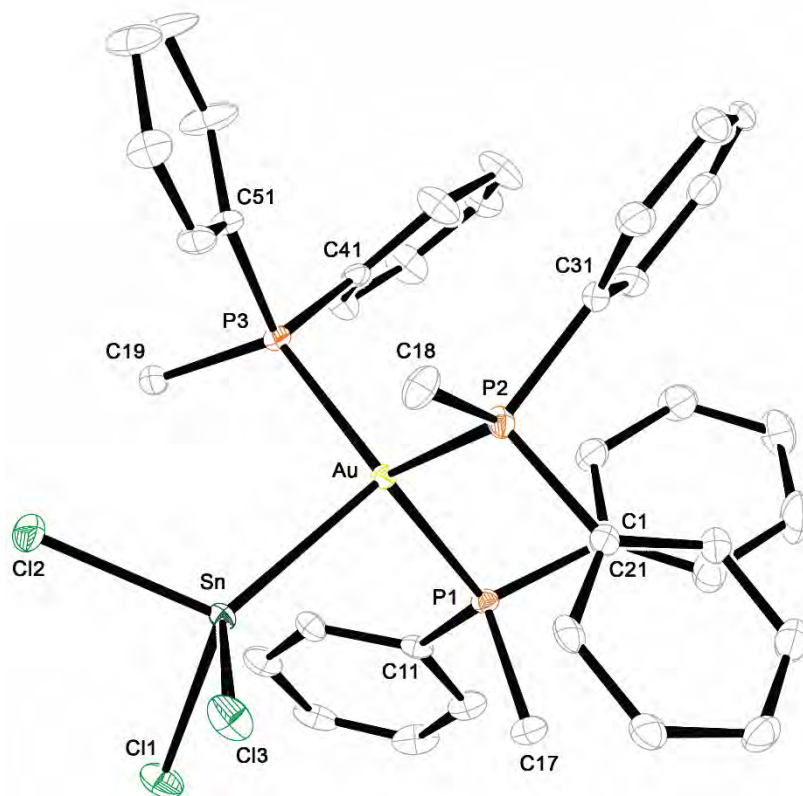
Datos estructurales del complejo 16.

Compuesto	16
Fórmula química	C ₃₉ H ₃₉ AuCl ₃ P ₃ Sn
Masa molecular	1022.62
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 12.1442(3) Å α = 90°
	b = 16.4213(8) Å β = 105.167(2)
	c = 20.5333(9) Å γ = 90°
Volumen / Å ³	3952.2(3)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.719
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	4.691
F(000)	1992
Tamaño del cristal / mm	0.3 x 0.2 x 0.15
Rango θ (2θ máx/°)	5.12 to 28.19°
Rangos de los índices	-16 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 27
Reflexiones totales	31630
Reflexiones únicas	9315 [R(int) = 0.0689]
Completado a θ = 28.19	95.9 %
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	9315 / 120 / 427
Goof ^a	1.005
R _{int} ^a	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0905
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0777, wR2 = 0.1050
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.490 and -2.444

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 16

Au-P(1)	2.3721(13)	Sn-Cl(3)	2.4156(13)
Au-P(2)	2.3909(13)	Sn-Cl(1)	2.4238(14)
Au-P(3)	2.3999(13)	Sn-Cl(2)	2.4426(13)
Au-Sn	2.7272(4)		
P(1)-Au-P(2)	120.33(4)	Cl(3)-Sn-Cl(1)	97.28(5)
P(1)-Au-P(3)	117.39(4)	Cl(3)-Sn-Cl(2)	96.55(5)
P(2)-Au-P(3)	108.88(4)	Cl(1)-Sn-Cl(2)	94.48(5)
P(1)-Au-Sn	103.40(3)	Cl(3)-Sn-Au	120.30(3)
P(2)-Au-Sn	102.58(3)	Cl(1)-Sn-Au	116.79(3)
P(3)-Au-Sn	100.89(3)	Cl(2)-Sn-Au	125.20(3)

Estructura cristalina del compuesto 16.



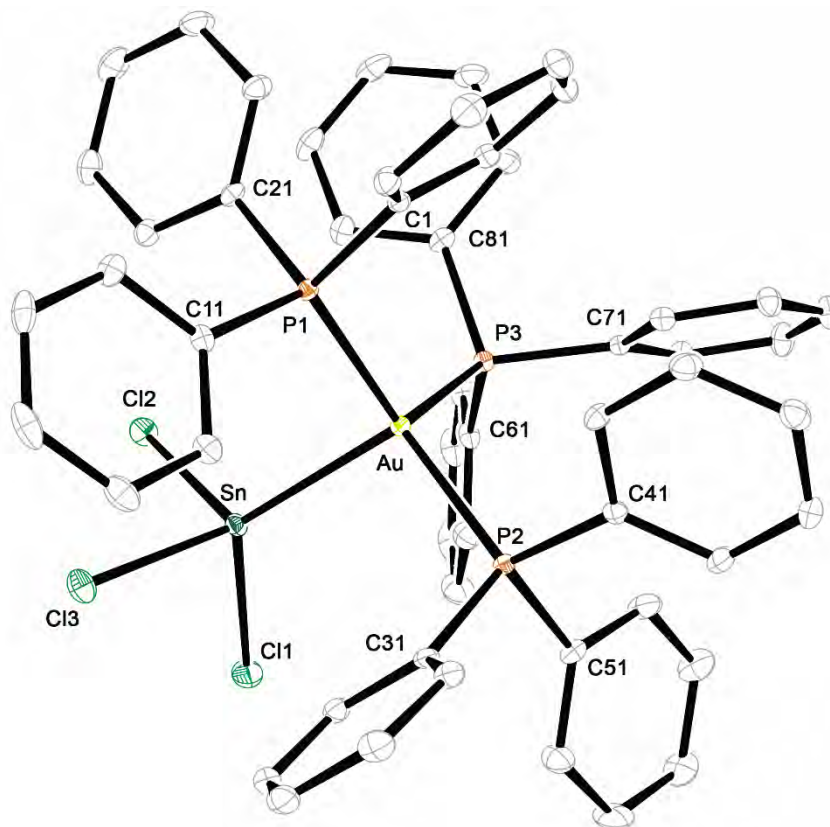
Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo $17 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Compuesto	$17 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Fórmula química	$\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{AuCl}_3\text{P}_3\text{Sn} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Masa molecular	1378.67
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	$\text{P}2_1/\text{n}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 13.4970(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.5182(4)$ Å $\beta = 104.2980(10)^\circ$
	$c = 19.5074(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen / Å ³	5490.06(16)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	1.668
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	3.589
F(000)	2712
Tamaño del cristal / mm	0.32 x 0.28 x 0.20
Rango θ (2θ máx/°)	5.11 to 28.28°
Rangos de los índices	$-17 \leq h \leq 16, -28 \leq k \leq 28, -26 \leq l \leq 25$
Reflexiones totales	70168
Reflexiones únicas	13469 [R(int) = 0.0588]
Completado a $\theta = 28.28$	99.0 %
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F^2
Datos/Restricciones/Parámetros	13469 / 3 / 613
GooF ^a	1.020
R _{int} ^a	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0605
R [F > 2 σ (F)] ^a	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0645
ρ_e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.764 and -1.008

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 17·2CH ₂ Cl ₂			
Au-P(3)	2.4043(7)	Sn-Cl(2)	2.4179(8)
Au-P(1)	2.4149(7)	Sn-Cl(3)	2.4237(8)
Au-P(2)	2.4196(7)	Sn-Cl(1)	2.4265(9)
Au-Sn	2.7523(2)		
P(3)-Au-P(1)	113.76(3)	Cl(2)-Sn-Cl(3)	94.90(3)
P(3)-Au-P(2)	112.13(3)	Cl(2)-Sn-Cl(1)	94.81(3)
P(1)-Au-P(2)	120.55(3)	Cl(3)-Sn-Cl(1)	93.76(3)
P(3)-Au-Sn	101.363(19)	Cl(2)-Sn-Au	117.80(2)
P(1)-Au-Sn	100.329(19)	Cl(3)-Sn-Au	121.90(2)
P(2)-Au-Sn	105.517(19)	Cl(1)-Sn-Au	126.25(2)

Estructura cristalina del compuesto 17.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

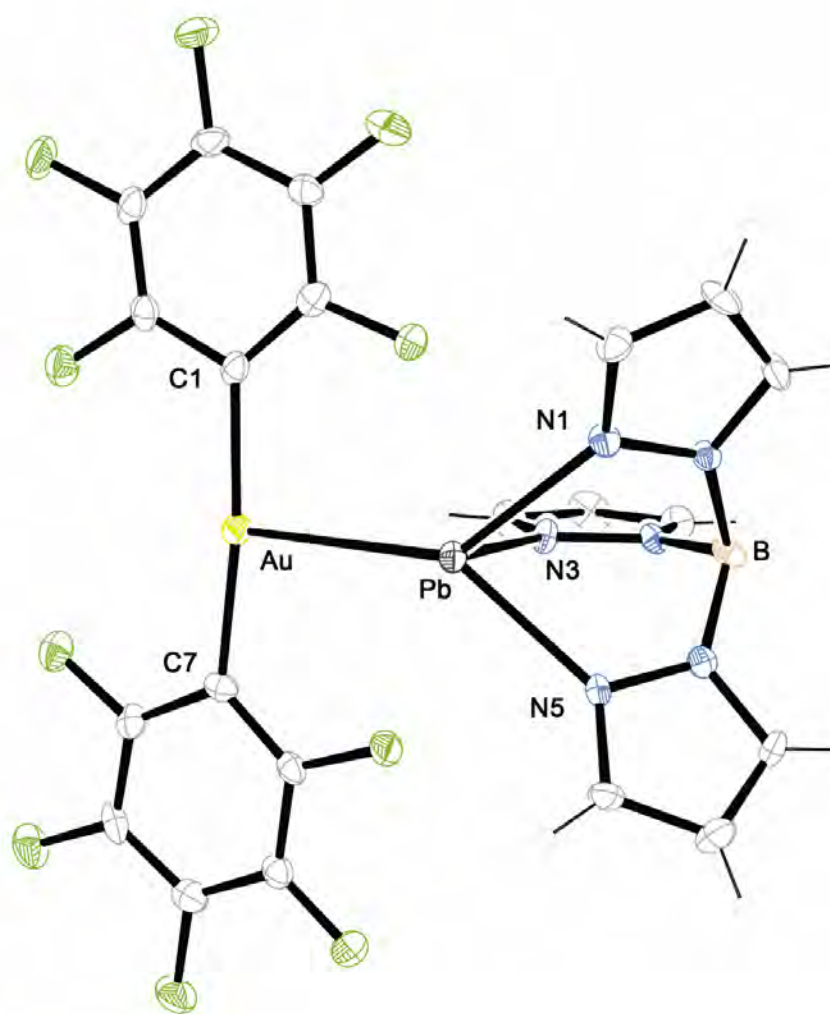
Datos estructurales del complejo 23.

Compuesto	23
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₀ Au ₁ B ₁ F ₁₀ N ₆ Pb ₁
Masa molecular	951.32
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 21/n
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 7.7334(2) Å α = 90°.
	b = 22.8741(9) Å β = 93.140(2)°
	c = 13.6999(5) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	2419.80(14)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.611
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	13.106
F(000)	1736
Tamaño del cristal / mm	0.2 x 0.1 x 0.02
Rango θ (2θ máx/°)	2.32 to 27.48°.
Rangos de los índices	-9 ≤ h ≤ 9, -29 ≤ k ≤ 29, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexiones totales	35327
Reflexiones únicas	5509 [R(int) = 0.0877]
Completado a θ = 27.48	99.5 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	5509 / 0 / 361
Goof ^a	0.981
R _{int} ^a	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0742
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0650, wR2 = 0.0835
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.518 and -1.588

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 23

Au-Pb	3.2778(4)	Pb-N(1)	2.390(6)
Au-C(1)	2.037(7)	Pb-N(3)	2.392(5)
Au-C(7)	2.044(7)	Pb-N(5)	2.369(5)
C(1)-Au-C(7)	172.3(3)	N(1)-Pb-Au	136.35(14)
C(1)-Au-Pb	92.9(2)	N(3)-Pb-Au	136.49(13)
C(7)-Au-Pb	94.8(2)	N(5)-Pb-Au	85.36(13)

Estructura cristalina del compuesto 23.



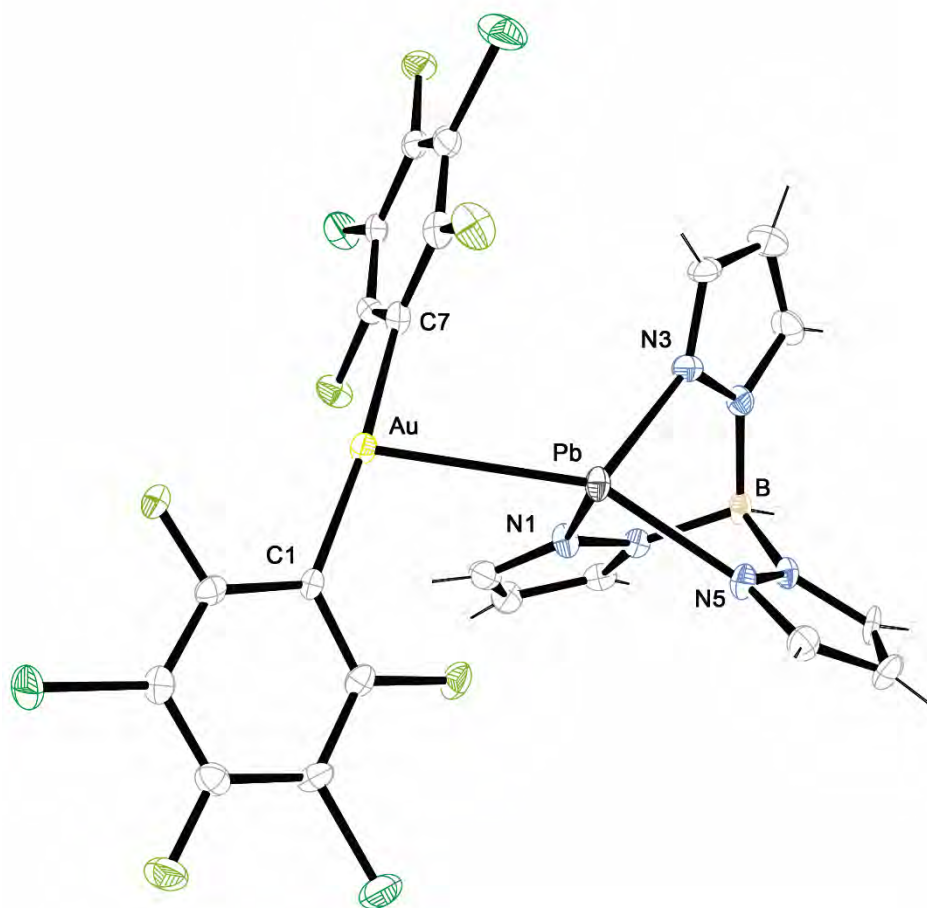
Datos estructurales del complejo 24.

Compuesto	24
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₀ Au ₁ B ₁ Cl ₄ F ₆ N ₆ Pb ₁
Masa molecular	1017.12
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 26.1538(12) Å α = 90°
	b = 15.0817(7) Å β = 132.819(2)°
	c = 18.8410(8) Å γ = 90°
Volumen / Å ³	5451.2(4) Å ³
Z	8
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.479
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	12.004
F(000)	3728
Tamaño del cristal / mm	0.15 x 0.05 x 0.02
Rango θ (2θ máx/°)	2.72 to 27.49°.
Rangos de los índices	-33 ≤ h ≤ 33, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 24
Reflexiones totales	39706
Reflexiones únicas	6201 [R(int) = 0.0935]
Completado a θ = 27.49	98.9 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	6201 / 0 / 361
GooF ^a	0.999
R _{int} ^a	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0844
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0854, wR2 = 0.0980
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.683 and -1.982

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 24

Au-Pb	3.0954(4)	Pb-N(1)	2.362(6)
Au-C(1)	2.039(8)	Pb-N(3)	2.369(6)
Au-C(7)	2.049(8)	Pb-N(5)	2.362(6)
C(1)-Au-C(7)	172.5(3)	N(1)-Pb-Au	84.65(16)
C(1)-Au-Pb	100.5(2)	N(3)-Pb-Au	115.18(16)
C(7)-Au-Pb	85.3(2)	N(5)-Pb-Au	153.40(16)

Estructura cristalina del compuesto 24.



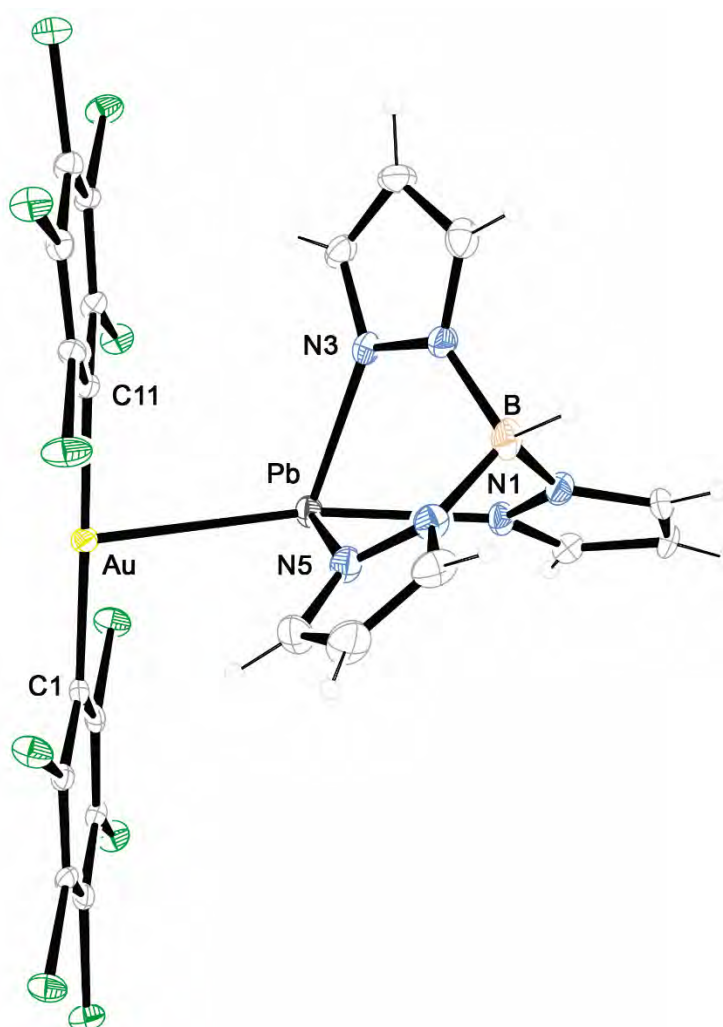
Datos estructurales del complejo 25.

Compuesto	25
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₀ Au B Cl ₁₀ N ₆ Pb
Masa molecular	1115.82
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclinic
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.5794(4) Å α = 110.805(2)°
	b = 13.7444(10) Å β = 93.371(4)°
	c = 13.7913(10) Å γ = 101.130(4)°
Volumen / Å ³	1477.17(17)
Z	2
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.509
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	11.583
F(000)	1028
Tamaño del cristal / mm	0.1 x 0.05 x 0.05
Rango θ (2θ máx/°)	3.23 to 27.48°.
Rangos de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexiones totales	23752
Reflexiones únicas	6692 [R(int) = 0.0680]
Completado a θ = 27.48	98.8 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	6692 / 0 / 361
Goof ^a	1.015
R _{int} ^a	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0628
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0714, wR2 = 0.0707
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.211 and -1.312

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 25

Au-Pb	3.0494(4)	Pb-N(1)	2.513(5)
Au-C(1)	2.059(6)	Pb-N(3)	2.395(6)
Au-C(11)	2.041(6)	Pb-N(5)	2.364(5)
C(1)-Au-C(11)	178.9(2)	N(1)-Pb-Au	159.60(12)
C(1)-Au-Pb	94.53(16)	N(3)-Pb-Au	106.26(12)
C(11)-Au-Pb	86.61(16)	N(5)-Pb-Au	82.06(13)

Estructura cristalina del compuesto 25.



Datos estructurales del complejo 27.

Compuesto	27
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₀ Au B Br ₂ F ₈ N ₆ Pb
Masa molecular	1073.14
Temperatura	198(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Orthorhombic
Grupo espacial	P n n b
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 13.7793(2) Å α = 90°.
	b = 16.2045(4) Å β = 90°.
	c = 23.5409(6) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	5256.4(2)
Z	8
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.712
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	15.095
F(000)	3888
Tamaño del cristal / mm	0.25 x 0.1 x 0.05
Rango θ (2θ máx/°)	1.71 to 27.11°.
Rangos de los índices	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -30 ≤ l ≤ 30
Reflexiones totales	76403
Reflexiones únicas	5798 [R(int) = 0.1021]
Completado a θ = 27.11	99.6 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	5798 / 0 / 361
Goof ^a	1.212
R _{int} ^a	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1177
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1261
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	2.243 and -1.771

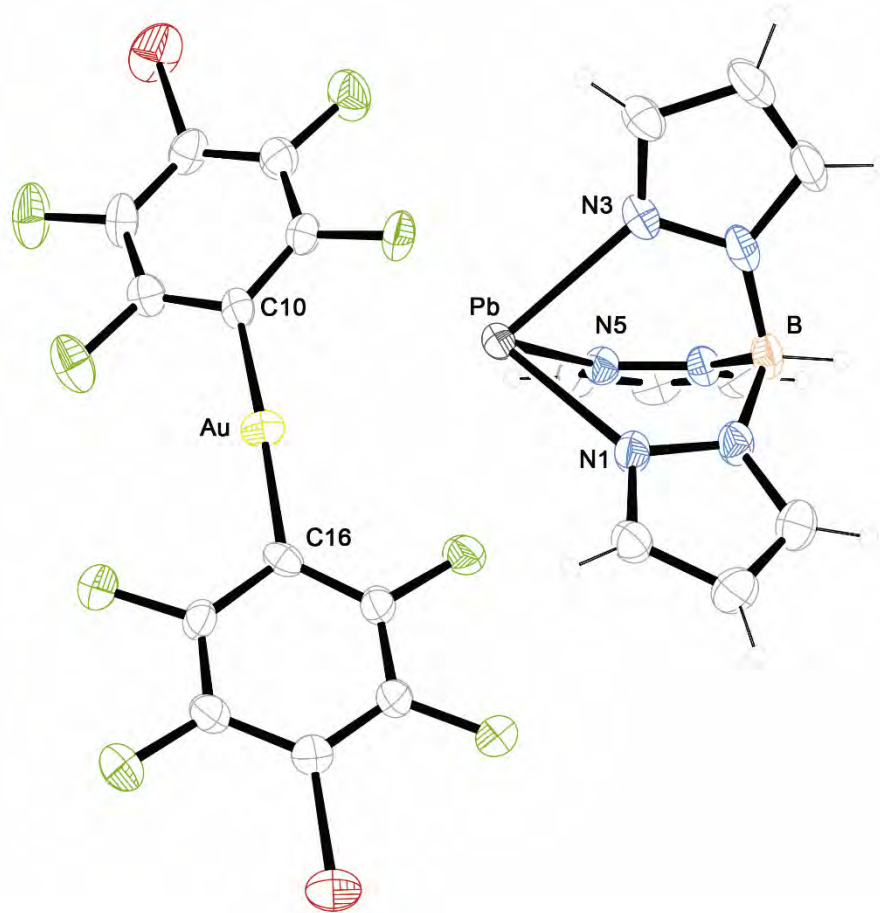
Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 27

Au-Pb	3.624	Pb-N(1)	2.416(9)
Au-C(10)	2.022(11)	Pb-N(3)	2.359(9)
Au-C(16)	2.024(12)	Pb-N(5)	2.345(9)
C(10)-Au-C(16)	176.7(4)	N(1)-Pb-Au	155.6(2)
C(10)-Au-Pb	83.3(6)	N(3)-Pb-Au	125.6(2)
C(16)-Au-Pb	99.7(3)	N(5)-Pb-Au	96.9(2)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1/2, y, -z+1/2$

Estructura cristalina del compuesto 27.



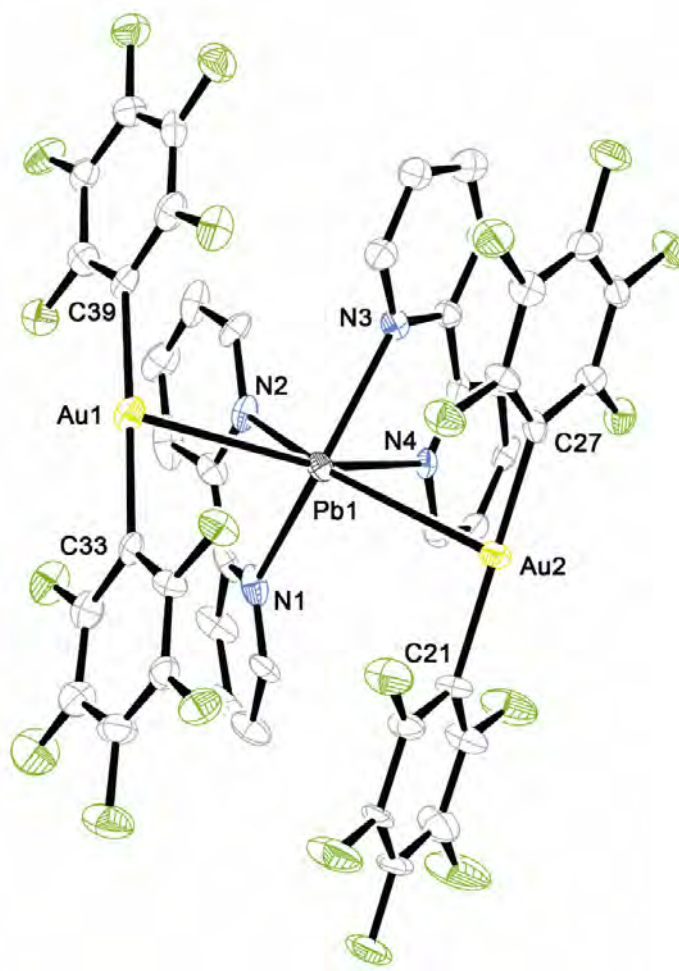
Datos estructurales del complejo **30**.

Compuesto	30
Fórmula química	C ₄₄ H ₁₆ Au ₂ F ₂₀ N ₄ Pb ₁
Masa molecular	1581.73
Temperatura	173 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10.0384(4) Å α = 90°.
	b = 24.2186(11) Å β = 94.428(2)°.
	c = 34.8185(14) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	8439.7(6)
Z	8
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.490
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	11.045
F(000)	5824
Tamaño del cristal / mm	0.25 x 0.07 x 0.02
Rango θ (2θ máx/°)	1.17 to 28.20°.
Rangos de los índices	-13 ≤ h ≤ 13, -31 ≤ k ≤ 31, -45 ≤ l ≤ 45
Reflexiones totales	57693
Reflexiones únicas	9756 [R(int) = 0.1298]
Completado a θ = 28.20	93.7 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	9756 / 0 / 640
Goof ^a	0.958
R _{int} ^a	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1042
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.1211, wR2 = 0.1260
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.841 and -2.122

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 30

Au(1)-C(27)	2.028(11)	Au(2)-Pb(1)	3.2232(5)
Au(1)-C(21)	2.029(10)	Pb(1)-N(1)	2.486(8)
Au(1)-Pb(1)	3.1550(6)	Pb(1)-N(3)	2.500(8)
Au(2)-C(33)	2.042(10)	Pb(1)-N(4)	2.526(8)
Au(2)-C(39)	2.063(10)	Pb(1)-N(2)	2.540(7)
Au(1)-Pb(1)-Au(2)	134.176(15)	N(4)-Pb(1)-N(2)	70.7(2)
N(3)-Pb(1)-N(4)	65.7(3)	C(27)-Au(1)-C(21)	178.1(4)
N(1)-Pb(1)-N(2)	64.9(3)	C(33)-Au(2)-C(39)	174.2(4)
N(3)-Pb(1)-N(2)	81.7(3)		

Estructura cristalina del compuesto 30.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

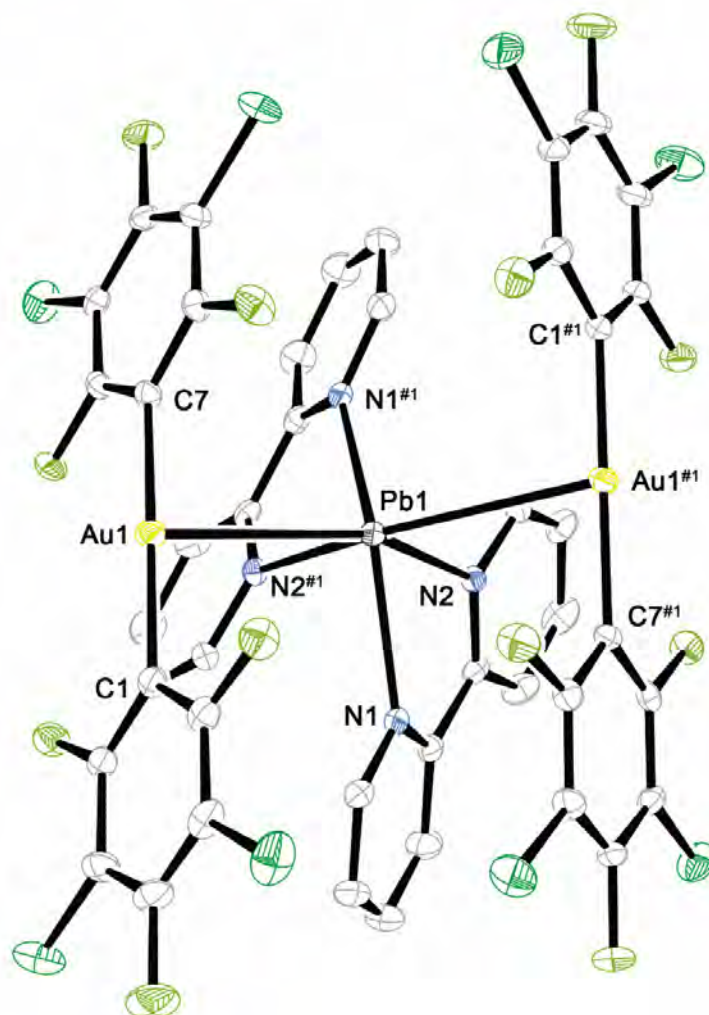
Datos estructurales del complejo 31.

Compuesto	31
Fórmula química	C ₄₄ H ₁₆ Au ₂ Cl ₈ F ₁₂ N ₄ Pb
Masa molecular	1713.33
Temperatura	173(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 26.9723(10) Å α = 90°.
	b = 9.5509(4) Å β = 101.912(2)°.
	c = 18.7643(6) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	4729.8(3)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.406
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	10.278
F(000)	3168
Tamaño del cristal / mm	0.2 x 0.15 x 0.1
Rango θ (2θ máx/°)	2.22 to 27.51°.
Rangos de los índices	-33 ≤ h ≤ 34, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones totales	37975
Reflexiones únicas	5430 [R(int) = 0.0630]
Completado a θ = 27.51°	99.5 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	5430 / 0 / 321
Goof ^a	1.020
R _{int} ^a	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0518
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0451, wR2 = 0.0561
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.236 and -1.104

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 31			
Pb(1)-N(2)	2.475(3)	Au(1)-C(1)	2.043(4)
Pb(1)-N(1)	2.549(3)	Au(1)-C(7)	2.051(4)
Pb(1)-Au(1)	3.20547(19)		
N(2)#1-Pb(1)-N(2)	74.66(13)	N(1)-Pb(1)-N(1)#1	130.65(15)
N(2)#1-Pb(1)-N(1)	76.66(10)	Au(1)-Pb(1)-Au(1)#1	135.580(9)
N(2)-Pb(1)-N(1)	64.34(11)	C(1)-Au(1)-C(7)	176.22(16)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:
 #1 $-x+1, y, -z+1/2$

Unidad asimétrica de la estructura cristalina del compuesto 31.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo 33.

Compuesto	33
Fórmula química	C ₄₈ H ₁₆ Au ₂ F ₂₀ N ₄ Pb ₁
Masa molecular	1629.77
Temperatura	198(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P 2/a
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 23.4557(5) Å α = 90°.
	b = 8.0161(2) Å β = 116.4150(10)°.
	c = 26.0104(7) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	4379.96(19)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.472
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	10.646
F(000)	3008
Tamaño del cristal / mm	0.2 x 0.1 x 0.07
Rango θ (2θ máx/°)	1.94 to 27.43°.
Rangos de los índices	-28 ≤ h ≤ 30, -10 ≤ k ≤ 10, -33 ≤ l ≤ 33
Reflexiones totales	66676
Reflexiones únicas	9970 [R(int) = 0.060]
Completado a θ = 27.43°	99.5 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	9970 / 0 / 677
Goof ^a	1.050
R _{int} ^a	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0530
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0501, wR2 = 0.0577
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.030 and -1.483

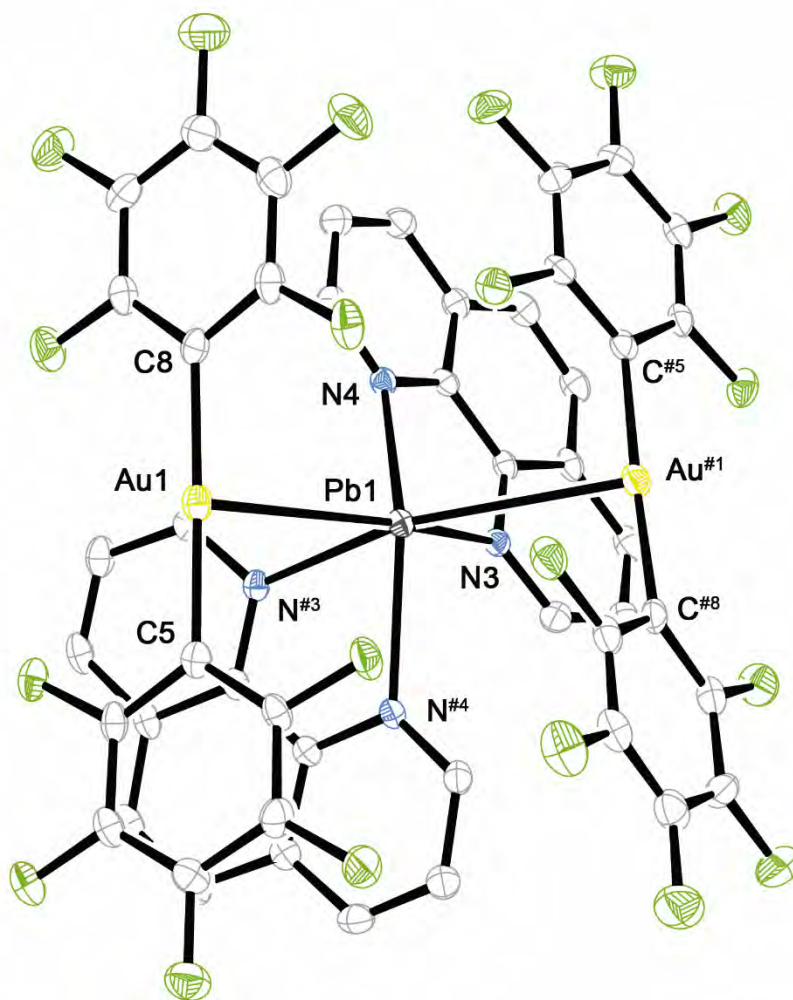
Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 33

Au(1)-C(8)	2.045(5)	Pb(1)-N(3)	2.490(3)
Au(1)-C(5)	2.045(5)	Pb(1)-N(4)	2.556(4)
Au(1)-Pb(1)	3.22440(19)		
N(3)#1-Pb(1)-N(3)	87.59(15)	N(4)-Pb(1)-N(4)#1	134.84(16)
N(3)#1-Pb(1)-N(4)	81.74(11)	C(8)-Au(1)-C(5)	176.56(16)
N(3)#1-Pb(1)-N(4)#1	65.75(11)	Au(1)-Pb(1)-Au(1)#	130.875(10)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x+1/2, y, -z+1$ #2 $-x+1/2, y, -z$

Unidad asimétrica de la estructura cristalina del compuesto 33.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo 34.

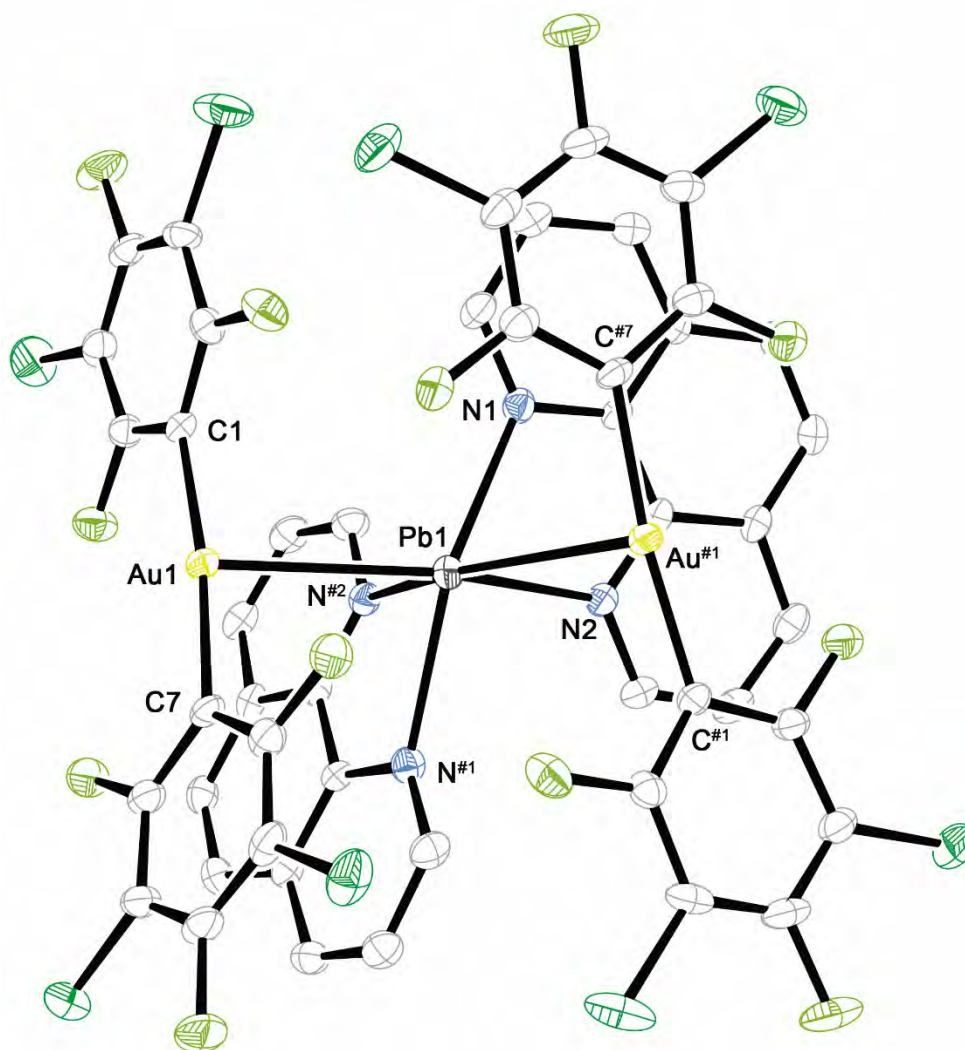
Compuesto	34
Fórmula química	C ₄₈ H ₁₆ Au ₂ Cl ₈ F ₁₂ N ₄ Pb ₁
Masa molecular	1761.37
Temperatura	198(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Orthorhombic
Grupo espacial	P b n a
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.36060(10) Å α = 90°.
	b = 23.5007(7) Å β = 90°.
	c = 24.3603(7) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	4786.3(2)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.444
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	10.161
F(000)	3264
Tamaño del cristal / mm	0.2 x 0.15 x 0.05
Rango θ (2θ máx/°)	2.58 to 26.73°.
Rangos de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 30, -31 ≤ l ≤ 31
Reflexiones totales	79549
Reflexiones únicas	5089 [R(int) = 0.076]
Completado a θ = 26.73°	99.8 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	5089 / 0 / 339
Goof ^a	1.135
R _{int} ^a	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0658
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0686
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	0.789 and -0.921

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 34

Pb(1)-N(2)	2.492(5)	Au(1)-C(1)	2.038(6)
Pb(1)-N(1)	2.565(5)	Au(1)-C(7)	2.044(6)
Pb(1)-Au(1)	3.1358(3)		
N(2)-Pb(1)-N(2)#1	79.3(2)	N(1)-Pb(1)-N(1)#1	141.2(2)
N(2)-Pb(1)-N(1)	65.75(16)	Au(1)-Pb(1)-Au(1)#	126.399(14)
N(2)#1-Pb(1)-N(1)	84.23(16)	C(1)-Au(1)-C(7)	173.2(2)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:
#1 $x, -y+1/2, -z+1$

Estructura cristalina del compuesto 34.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo 35.

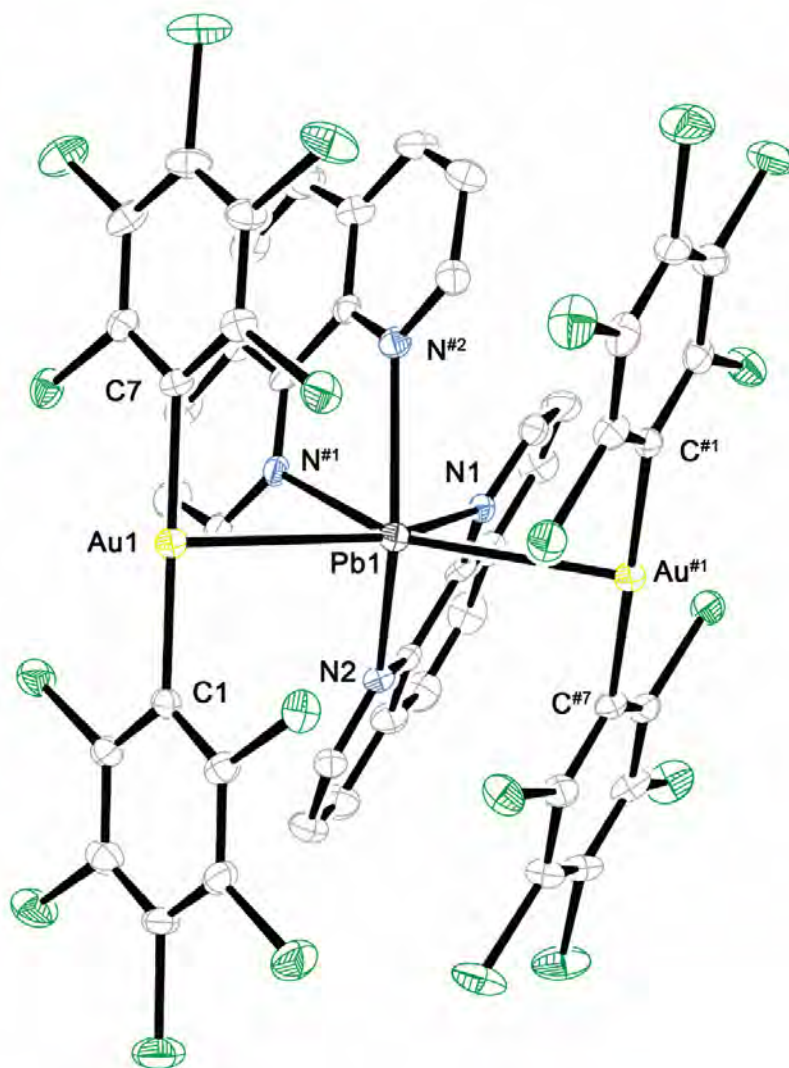
Compuesto	35
Fórmula química	C ₄₈ H ₁₆ Au ₂ Cl ₂₀ N ₄ Pb ₁
Masa molecular	1958.77
Temperatura	198(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 27.6563(10) Å α = 90°.
	b = 11.2977(7) Å β = 104.739(3)°.
	c = 18.6432(10) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	5633.4(5)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.310
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	9.167
F(000)	3648
Tamaño del cristal / mm	0.15 x 0.05 x 0.05
Rango θ (2θ máx/°)	2.16 to 27.46°.
Rangos de los índices	-35 ≤ h ≤ 30, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 24
Reflexiones totales	43805
Reflexiones únicas	6419 [R(int) = 0.107]
Completado a θ = 27.46°	99.6 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	6419 / 0 / 339
Goof ^a	0.984
R _{int} ^a	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0716
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0890, wR2 = 0.0844
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	1.431 and -1.445

Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 35

Au(1)-C(7)	2.063(6)	Pb(1)-N(1)	2.550(5)
Au(1)-C(1)	2.063(6)	Pb(1)-N(2)	2.586(5)
Au(1)-Pb(1)	3.1576(3)		
N(1)#1-Pb(1)-N(1)	68.9(2)	N(2)#1-Pb(1)-N(2)	131.8(3)
N(1)#1-Pb(1)-N(2)#1	64.82(17)	Au(1)-Pb(1)-Au(1)#	144.137(16)
N(1)-Pb(1)-N(2)#1	75.66(16)	C(7)-Au(1)-C(1)	179.1(3)

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:
#1 -x+1,y,-z+1/2

Estructura cristalina del compuesto 35.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo **36**.

Compuesto	36
Fórmula química	C ₃₆ H ₁₆ Au ₂ Cl ₂ F ₁₀ N ₄ Pb
Masa molecular	1366.55
Temperatura	178(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.1851(3) Å α = 90°.
	b = 13.0452(5) Å β = 91.518(2)°.
	c = 31.4927(10) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	3361.5(2)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.700
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	13.955
F(000)	2496
Tamaño del cristal / mm	0.2 x 0.1 x 0.07
Rango θ (2θ máx/°)	2.59 to 27.34°.
Rangos de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 16, -40 ≤ l ≤ 40
Reflexiones totales	26270
Reflexiones únicas	3769 [R(int) = 0.087]
Completado a θ = 27.34°	99.4 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	3769 / 0 / 249
Goof ^a	1.055
R _{int} ^a	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1387
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1447
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	2.573 and -3.150

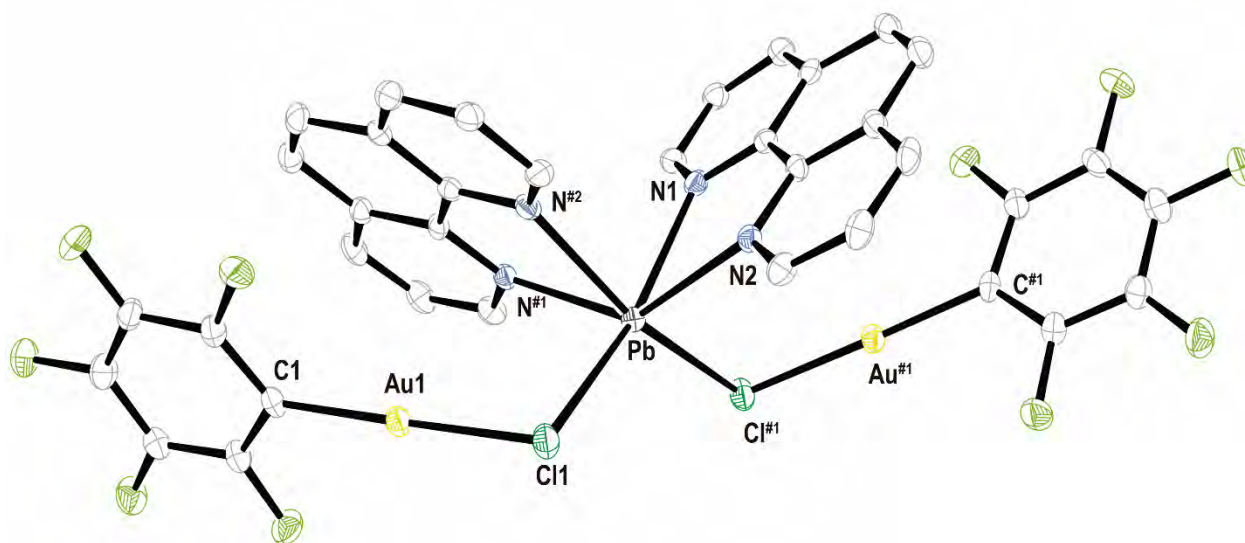
Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 36

Pb-N(1)	2.474(7)	Au(1)-C(1)	2.009(8)
Pb-N(2)	2.511(7)	Au(1)-Cl(1)	2.323(2)
Pb-Cl(1)	3.129(7)		
N(1)-Pb-N(1)#1	82.0(3)	C(1)-Au(1)-Cl(1)	178.2(2)
N(1)-Pb-N(2)#1	66.0(2)	Cl(1)-Pb-Cl(1)#1	129.5(2)
N(1)-Pb-N(2)	81.7(2)	Pb-Cl(1)-Au(1)	91.9(2)
N(2)#1-Pb-N(2)	137.2(3)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x,y,-z+1/2

Estructura cristalina del compuesto **36**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

Datos estructurales del complejo **40**.

Compuesto	40
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₆ Au ₂ N ₄ Pb S ₄
Masa molecular	1041.73
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Orthorhombic
Grupo espacial	P 21 21 21
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10.5765(2) Å α = 90°.
	b = 12.5258(4) Å β = 90°.
	c = 18.3431(7) Å γ = 90°.
Volumen / Å ³	2430.08(13)
Z	4
Densidad (calculada) / g·cm ³	2.847
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	19.316
F(000)	1872
Tamaño del cristal / mm	0.2 x 0.07 x 0.02
Rango θ (2θ máx/°)	1.97 to 27.48°.
Rangos de los índices	-13 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23
Reflexiones totales	36801
Reflexiones únicas	5566 [R(int) = 0.1047]
Completado a θ = 27.48°	99.8 %
Corrección de absorción	Semi-empirical from equivalents
Método de Refino	Full-matrix least-squares on F ²
Datos/Restricciones/Parámetros	5566 / 0 / 280
Goof ^a	1.053
R _{int} ^a	R1 = 0.0780, wR2 = 0.1886
R [F > 2σ (F)] ^a	R1 = 0.0948, wR2 = 0.2218
ρ _e residual máxima/ e.Å ⁻³	4.821 and -10.790

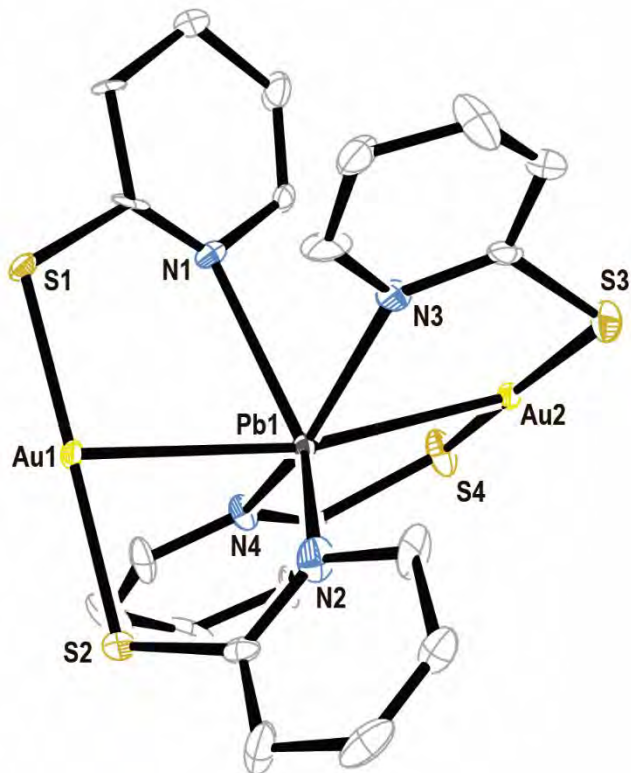
Distancias [Å] y Ángulos [°] seleccionados del compuesto 40

Au(1)-Pb(1)	2.8962(11)	N(2)-Pb(1)	2.585(17)
Pb(1)-Au(2)	2.8504(11)	S(3)-Au(2)	2.315(6)
S(1)-Au(1)	2.300(7)	S(4)-Au(2)	2.289(6)
S(2)-Au(1)	2.297(7)	N(4)-Pb(1)	2.64(2)
N(1)-Pb(1)	2.640(18)	N(3)-Pb(1)	2.71(2)
Pb(1)-Au(2)-Au(1)	164.52(4)	N(1)-Pb(1)-Au(1)	79.4(5)
N(4)-Pb(1)-Au(2)	76.9(5)	N(2)-Pb(1)-Au(1)	80.0(4)
N(3)-Pb(1)-Au(2)	72.3(5)	N(1)-Pb(1)-N(3)	83.5(15)
N(3)-Pb(1)-N(2)	132.1(7)	N(4)-Pb(1)-N(2)	77.6(8)
N(2)-Pb(1)-N(1)	74.7(7)		

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 $-x, y-1/2, -z+1/2$ #2 $-x, y+1/2, -z+1/2$

Estructura cristalina del compuesto **40**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad.

CÓDIGO DE COLORES

 Au

 Br

 C

 Cl

 F

 Ge

 N

 O

 P

 Pb

 S

 Sn

5. DETALLES COMPUTACIONALES.

Todos los cálculos se han llevado a cabo empleando el paquete de programas Gaussian 09^[13] o el programa TURBOMOLE 6.4.^[14] Las distintas geometrías de los modelos teóricos se han obtenido a partir de las estructuras cristalinas de rayos X, o bien mediante su optimización completa a nivel teórico HF,^[15] DFT-B3LYP,^[16-18] DFT-PBE,^[19] MP2^[20] o SCS-MP2^[21] (Turbomole) en fase gas. Además, en modelos de moléculas complejas se han llevado a cabo cálculos ONIOM^[22], en los que la parte mecánico cuántica (QM, *Quantum Mechanism*) se ha realizado a nivel MP2, mientras que el campo de fuerza universal (UFF, *Universal Force Field*) se ha utilizado en la parte de mecánica molecular (MM, *Molecular Mechanics*).

Para los cálculos realizados a lo largo de esta memoria con el programa Gaussian09 se han empleado los siguientes conjuntos de bases: en el caso de oro, se ha empleado el pseudopotencial (PP) de Andrae cuasirrelativista (QR)^[23] de 19 electrones de valencia (VE) y la correspondiente función de base aumentada con 2 funciones de polarización f,^[24] para plomo los potenciales de núcleo efectivo empleados han sido 21-VE de Metz junto con sus correspondientes conjuntos de base, aumentados, con 3 funciones de polarización f y 2 de tipo g.^[25] Los átomos de B, C, Cl, F, Ge, Sn, P y N, se trataron también con los potenciales de núcleo efectivo de Stuttgart^[26] incluyendo sólo los orbitales de valencia para cada átomo aumentados con una función de polarización d.^[27] Los átomos de H se tratan con una función de tipo doble-zeta más una función de polarización de tipo p.^[28]

Los cálculos de la energía de interacción se han llevado a cabo con y sin efectos relativistas. Así para los cálculos no relativistas se ha empleado el conjunto de bases 19-VE de Schwerdtfeger para el oro,^[29] mientras que para el plomo se han empleado los conjuntos de bases de 3-VE cuasirelativistas y no relativistas de Küchle.^[30]

Por su parte, para los cálculos realizados con TURBOMOLE se han empleado los conjuntos de base def2-TZVP^[31,32] y el correspondiente potencial de núcleo efectivo para el oro, mientras que para C, F, N y H, se han empleado las bases SVP.^[33,34]

Las energías de excitación y emisión se han obtenido empleando el nivel de cálculo DFT (Teoría del funcional de la densidad) mediante la aproximación perturbacional RPA dependiente del tiempo TDDFT^[35-39] empleando en alguna ocasión la aproximación TDA (*Tamm-Dancoff approximation*) que mejora la tendencia de TD-DFT a dar valores de energía inferiores,^[40] o utilizando el nivel de cálculo CC2 (*second-order coupled-cluster*)

usando la aproximación RI (*resolution of the identity*)^[41-45] y la aproximación RVS (*reduced virtual space*) que consiste en omitir todos los orbitales virtuales con una energía superior a 60 eV.^[46]

Para la representación de los orbitales moleculares se han utilizado los programas GaussView^[47] o gOpenmole y, para realizar los cálculos de análisis de población se ha utilizado el programa GaussSum.^[48]

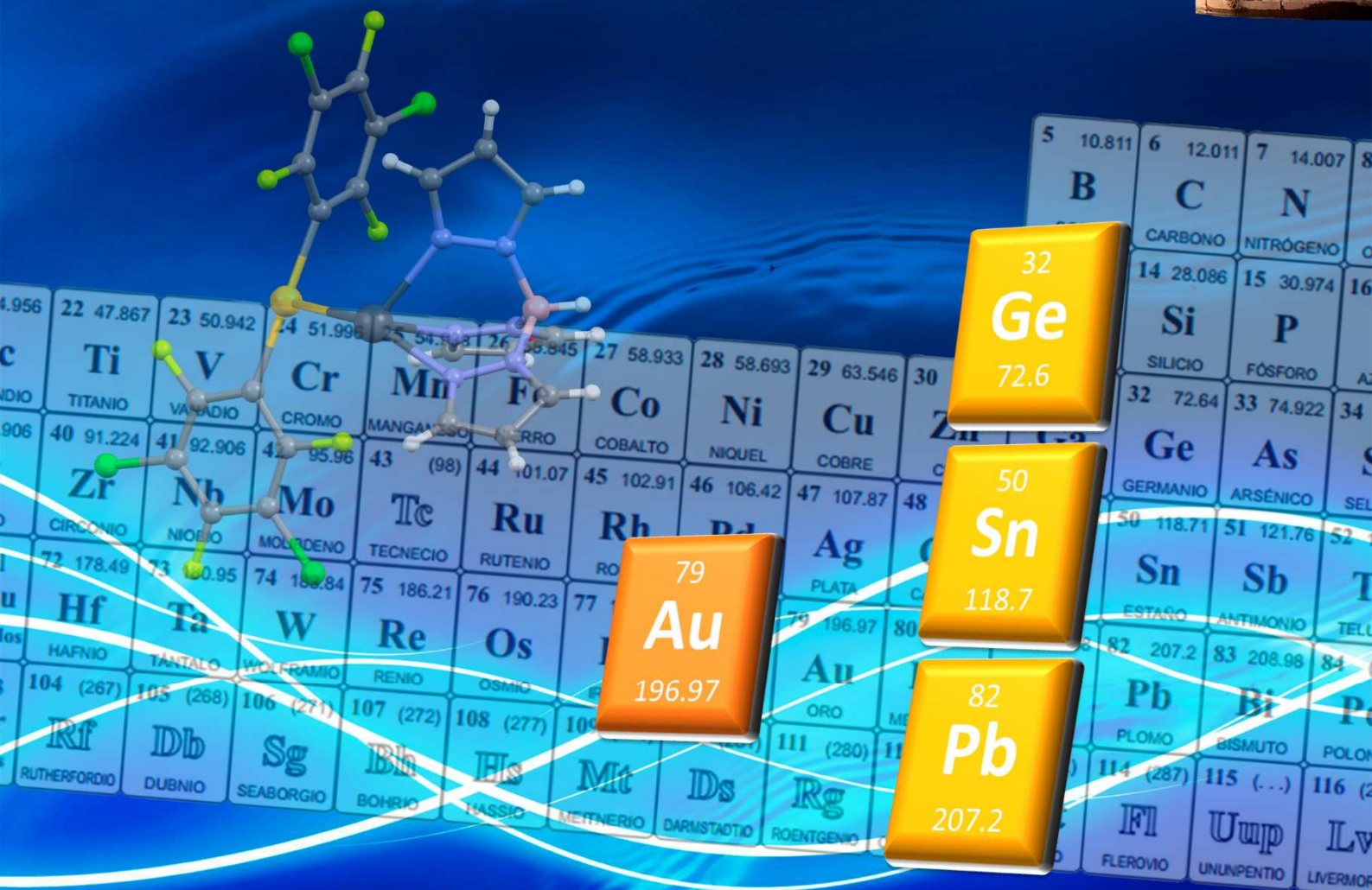
6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] W. H. Throckmorton, G. H. Hutton, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 2003–2004.
- [2] Sheldrick, G. M., University of Göttingen, **1997**.
- [3] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [4] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, in *Inorg. Synth.* (Ed.: H.D. Kaesz), John Wiley & Sons, Inc., **1989**, pp. 85–91.
- [5] C. Khin, A. S. K. Hashmi, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1063–1069.
- [6] I. J. B. Lin, J. M. Hwang, D.-F. Feng, M. C. Cheng, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3467–3472.
- [7] A. L. Eduardo J. Fernández, *Z. Für Naturforschung B* **2009**, *64*, DOI 10.1515/znb-2009-11-1234.
- [8] E. J. Fernández, A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, *Organometallics* **2008**, *27*, 2971–2979.
- [9] J. Coetzee, W. F. Gabrielli, K. Coetzee, O. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2497–2500.
- [10] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **1998**, *17*, 3677–3683.
- [11] N. Ghavale, S. Dey, A. Wadawale, V. K. Jain, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3491–3498.
- [12] D. L. Reger, M. F. Huff, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 579–584.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B., Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, et al., *Gaussian 09, Revision A.1*, Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [14] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.

- [15] *AB INITIO Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9173–9177.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [18] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [20] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [21] M. Gerenkamp, S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 229–235.
- [22] T. Vreven, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1419–1432.
- [23] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [24] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457.
- [25] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [26] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [27] S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [28] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293–1302.
- [29] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762–1774.
- [30] Kuechle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H., *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245.
- [31] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587–597.
- [32] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [33] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [34] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [35] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
- [36] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
- [37] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578.
- [38] E. K. U. Gross, W. Kohn, in *Adv. Quantum Chem.* (Ed.: P.-O. Löwdin), Academic Press, **1990**, pp. 255–291.
- [39] D. P. Chong, *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, **1997**.

- [40] M. J. G. Peach, M. J. Williamson, D. J. Tozer, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3578–3585.
- [41] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 409–418.
- [42] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
- [43] C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5154–5161.
- [44] A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5021–5036.
- [45] C. Hättig, *Structure Optimizations for Excited States with Correlated Second-Order Methods: CC2 and ADC(2)*, **2005**.
- [46] R. Send, V. R. I. Kaila, D. Sundholm, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2473–2484.
- [47] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView 5*, **2009**.
- [48] N. M. O’boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a lo largo de esta Memoria permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. La coordinación de tres monofosfinas voluminosas como PPh_2Me , PPh_3 , $\text{P}(p\text{-tol})_3$ y $\text{P}(m\text{-tol})_3$ al centro de oro(I) en compuestos con interacción Au-GeCl_3 o Au-SnCl_3 provoca una menor distorsión del ángulo P-Au-P ya que están más impedidas estéricamente, lo cual se traduce en una mayor diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado y, por tanto, una emisión de luz más energética. Además, se ha comprobado tanto experimentalmente como teóricamente, que las propiedades luminiscentes dependen de los sustituyentes fosfina, desplazándose la emisión hacia menores energías cuanto menor es el número de grupos fenilo en los ligandos fosfina.
2. El empleo de monofosfinas como PMePh_2 o PPh_3 unidas al centro de oro(I) tetracoordinado en compuestos de oro y germanio (**3** y **4**) provoca una emisión dual en la zona del azul y del rojo del espectro visible, debido a la existencia de dos estados electrónicos triplete distintos e independientes, procedentes de dos distorsiones estructurales en dos direcciones distintas del espacio en el fragmento de oro(I). En cambio, la sustitución del centro de Ge(II) por Sn(II) (Complejos **16** y **17**) produce una única distorsión en forma de “T” en el entorno del oro(I) y, por tanto, una sola emisión fosforescente en zonas de baja energía.
3. El fragmento $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$ domina el comportamiento fotofísico de las moléculas en disolución, debido a la ruptura de las interacciones intermetálicas Au(I)-Ge(II) y Au(I)-Sn(II) en estas condiciones.
4. El empleo de una monofosfina que contiene un heteroátomo como PPh_2py produce importantes modificaciones tanto en la estructura del derivado como en la estequiometría y por tanto en las propiedades ópticas. Así, a diferencia de todos los anteriores la relación Au:M (M = Ge, Sn) es 1:2, en lugar de 1:1, como en los casos precedentes.

5. Las reacciones de inserción anteriores utilizando difosfinas como ligandos auxiliares coordinados al centro de oro(I) provocan reorganizaciones de los átomos metálicos de los precursores dando lugar a cationes del tipo $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ y $[\text{Au}(\text{dppb})_2]^+$. La luminiscencia de éstos se origina fundamentalmente en las interacciones metálicas Au(I)-Au(I) y Au(I)-M(II) (M = Ge, Sn) o, incluso, es debida a transiciones en las que los orbitales involucrados están localizados en los ligandos, como ocurre en el derivado $[\text{Au}(\text{dppb})_2][\text{Au}(\text{GeCl}_3)_2]$ (**12**).

6. Las reacciones de transmetalación entre los precursores $[\text{Pb}\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]\text{Cl}$ y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{R}_4\text{L}_2]_n$ (R = C_6F_5^- , $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$, C_6Cl_5^- ; L = Et_2O) conducen a una nueva familia de complejos heterometálicos de estequiometría $[\text{AuPbR}_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (R = C_6F_5^- (**23**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**24**), C_6Cl_5^- (**25**)). En ellos las interacciones metalofílicas entre los centros de Pb(II) y Au(I) son no soportadas y, las distancias Au...Pb y las propiedades ópticas asociadas a las mismas están influidas por el arilo presente en la molécula. Así, se produce una disminución de la distancia Au...Pb y un aumento de la longitud de onda de emisión en el orden en el que aumenta la capacidad dadora del ligando perhalofenilo ($\text{C}_6\text{F}_5^- < 3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^- < \text{C}_6\text{Cl}_5^-$).

7. El estudio teórico de las interacciones metalofílicas presentes en los derivados $[\text{AuPbR}_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (R = C_6F_5^- (**23**), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3^-$ (**24**), C_6Cl_5^- (**25**)) revela una gran fortaleza para la interacción Au...Pb (> 400 KJ/mol) independientemente del ligando perhalogenado enlazado al centro de oro(I), siendo la contribución relativista al enlace el 17% del total.

8. La posición relativa que presenta un átomo de yodo o bromo en los grupos arilos respecto al centro de oro(I) en los complejos $[\text{AuPbR}_2\{\text{HB}(\text{pz})_3\}]$ (R = *o*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{I}$ (**26**), *p*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{I}$ (**27**), *o*- C_6BrF_4 (**28**), *p*- C_6BrF_4 (**29**)) ejerce un papel fundamental en su estructura y propiedades fotofísicas. Así, cuando el sustituyente está en posición *orto* con respecto al centro de oro(I) existen contactos Pb(II)...X que provocan el acercamiento de los centros de oro y plomo, lo que origina dos estados excitados independientes, originados por las interacciones metálicas Au(I)...Au(I) y Au(I)...Pb(II), mientras que cuando el sustituyente se encuentra en posición *para*, la distancia oro-plomo es mucho mayor, siendo las responsables de la emisión las interacciones aurofílicas.

9. La utilización de ligandos nitrógeno-dadores ayuda a la estabilización del centro de plomo(II) en los derivados de estequiometría $[\text{Pb}(\text{AuR}_2)_2(\text{L-L})_2]$ (30-35). La luminiscencia en estado sólido en estos compuestos, aunque basada fundamentalmente en las interacciones intermetálicas, está también muy influenciada por los grupos arilo que parecen condicionar la zona de emisión gracias a su diferente capacidad dadora, que influye en las interacciones oro-plomo. No obstante, tanto el ligando 2,2'-bipiridina como el ligando 1,10-fenantrolina tienen un papel fundamental en el proceso fluorescente, ya que aparecen bandas estructuradas correspondientes a dichos ligandos (33-35).

10. Los estudios realizados sobre el comportamiento mecanocrómico que muestran los compuestos 30-35, ponen de manifiesto que se trata de procesos reversibles en los que se descartan cambios de fase, tratándose de una amorfización de la fase cristalina y posterior recuperación de la misma por adición de disolvente.

11. En general, las interacciones aurofílicas producen una emisión menos energética que las interacciones $\text{Au(I)} \cdots \text{Pb(II)}$. Los grupos arilo modifican la posición de la emisión dentro de cada zona gracias a su diferente capacidad dadora, que influye tanto en las interacciones aurofílicas como en las interacciones oro(I)-plomo(II).

